

**HOMOGENE REAKTIONSMECHANISMEN
ELEKTROCHEMISCH ERZEUGTER
RADIKALIONEN SUBSTITUIERTER 9-CYANO-ANTHRACENE
IN APROTISCHEM MILIEU**

**Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.**

**vorgelegt von
Christian Heyne
aus Marburg**

1979

**HOMOGENE REAKTIONSMECHANISMEN
ELEKTROCHEMISCH ERZEUGTER
RADIKALIONEN SUBSTITUIERTER 9-CYANO-ANTHRACENE
IN APROTISCHEM MILIEU**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. Br.

vorgelegt von
Christian Heyne
aus Marburg

1979



Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof.Dr. H.Zimmermann und unter Anleitung von Herrn Dr.J.Heinze in der Zeit von Juni 1976 bis Juli 1979 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau durchgeführt.

Herrn Prof.Dr.H.Zimmermann danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und für seine stets großzügige Förderung und Unterstützung.

Herrn Dr.J.Heinze danke ich für die ausgezeichnete Betreuung und das rege Interesse am Fortgang meiner Arbeit ,sowie seine nie ermüdende Anteilnahme und stete Diskussionsbereitschaft.Auf Grund seiner zahlreichen Ratschläge und Erläuterungen konnten viele Hindernisse ,die erst im Laufe der Arbeit auftraten,bewältigt werden.

Den Herren Dr.J.Pauluhn und Dipl.-Chemiker R.Süttinger danke ich für die Bereitstellung technischen Materials und hochgereinigter Lösungsmittel.

Herrn J.Schwart möchte ich für die Aufarbeitung und Reinigung der Modellsubstanzen besonders danken und Herrn H.Geiger für die Anfertigung der anfallenden Zeichnungen und Photographien.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543108_0032

Inhalt

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Allgemeiner theoretischer Teil	6
2.1.	Elektrochemische Untersuchungsmethoden, theoretische Grundlagen	6
2.1.1.	Elektroden und Massentransport	6
2.1.2.	Die Ladungsdurchtrittsreaktion	8
2.1.3.	Gekoppelte homogene chemische Reaktionen	11
2.2.	Angewandte elektrochemische Methoden	13
2.2.1.	Die rotierende Scheibenelektrode (RDE) in der Gleichstromvoltammetrie	13
2.2.2.	Die cyclische Voltammetrie (CV)	16
2.2.3.	Die potentialkontrollierte coulometrische Langzeitelektrolyse (LZE)	27
2.2.4.	Chronoamperometrische Bestimmung der Dif- fusionskoeffizienten	28
2.3.	Gegenüberstellung der elektrochemischen und spektroskopischen Phänomene	32
3.	Experimente und ihre Ergebnisse	35
3.1.	Experimentelle Voraussetzungen	35
3.1.1.	Allgemeines	
3.1.2.	Die Probenvorbereitung	37
3.2.	Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und ihre Interpretation	43
3.2.1.	Nomenklatur der elektrochemischen Experimente	43

	Seite
3.2.2. 9-Cyanoanthracen	44
3.2.3. 9.10-Dicyanoanthracen	54
3.2.4. 9-Cyano-10-phenyl-anthracen	60
3.2.5. 9-Cyano-10-sulfonyl-anthracen	66
3.2.6. 9-Cyano-10-fluor-anthracen	73
3.2.7. 9-Cyano-10-chlor-anthracen	81
3.2.8. 9-Cyano-10-brom-anthracen	85
3.2.9. Diffusionskoeffizienten	90
3.3. Elektronenspektren	92
3.3.1. Fluoreszenzspektren und Gegenüberstellung der experimentellen elektrochemischen und spektroskopischen Daten	93
3.3.2. Elektrochemilumineszenz-Spektren	96
4. Experimenteller Teil	99
4.1. Substanzen und Lösungsmittel	99
4.2. Fluoreszenzspektroskopische Messungen	100
4.3. Elektrochemische Messungen	100
4.3.1. Leitsalz und Lösungsmittel	100
4.3.2. Herstellung und Eichung der Elektroden	100
4.3.3. Probenvorbereitung für das ECL-Experiment	101
4.3.4. Apparative Ausrüstung	102
5. Zusammenfassung	105
6. Literaturverzeichnis	107

1. Einleitung und Problemstellung

Im Jahre 1964 beschrieben Visco und Chandross erstmals die intensive Chemilumineszenz (CL), die bei der Radikationenrekombination elektrochemisch erzeugter Radikationen des Diphenylantracens (DPA) zu beobachten ist /1/.

In weiteren Arbeiten wurde gezeigt, daß Chemilumineszenzeffekte auch durch Einwirkung oxydierender Substanzen auf aromatische Radikationen ausgelöst werden können /2/.

Der Nachteil dieser "chemisch" erzeugten Lumineszenz lag jedoch darin, daß die Bildung angeregter Molekülzustände in komplexer Weise durch zahlreiche Nebenreaktionen und chemische Verunreinigungen beeinträchtigt wurde, so daß ein Studium der photophysikalischen Vorgänge unter streng definierten und reproduzierbaren Bedingungen nur schwer durchzuführen war. Da die Mechanismen der Chemilumineszenz aromatischer Kohlenwasserstoffe zunächst nicht analysiert werden konnten, wurde in der Literatur mehrfach die Ansicht vertreten, daß die Beteiligung von Sauerstoff oder Peroxyden zur Erregung von Lichtemissionen unerlässlich sei /3/. Weitere Untersuchungen haben jedoch gezeigt, daß gerade Sauerstoff die Lichtemission im allgemeinen stark beeinträchtigt, und die Chemilumineszenz aromatischer Verbindungen im wesentlichen auf Elektronenübertragungsreaktionen zurückzuführen ist /4/. Es erschien deshalb naheliegend, die zu derartigen Elektronenübertragungsreaktionen notwendigen Radikationen elektrochemisch zu erzeugen, um damit die Kontamination durch beigefügte oxydierende bzw. reduzierende Reagenzien zu vermeiden /5/. Die hohe Intensität der beobachteten Lumineszenzen von DPA, sowie seine günstigen elektrochemischen Eigenschaften trugen dazu bei, daß diese Verbindung in der Folgezeit als Modells substanz zahlreicher ECL-Untersuchungen eingesetzt wurde /6/. Die Empfindlichkeit elektrochemisch erzeugter Anregungszustände des DPA gegenüber desaktivierenden Verunreinigungen, insbesondere dem Sauerstoff, und die damit verbundene hohe Löschrates im ECL-Experiment führten indessen zur Suche nach geeigneteren Verbindungen /7/. Neuere photophysikalische Messungen /8/ an Anthracenderivaten zeig-

ten jedoch die gleichen Effekte dieser Substanzklasse gegenüber chemischen Verunreinigungen /9/.

Eine Ausnahme hiervon bilden substituierte 9-Cyanoanthracene. Bei ihnen ist die strahlungslose Desaktivierung durch "Quencher" wesentlich kleiner als beim DPA /10/. Da Cyanoanthracene weiterhin hohe Fluoreszenzquantenausbeuten aufweisen, erscheint ihre Verwendung für ECL-Experimente vor allem unter photophysikalischen Aspekten sinnvoll. Im allgemeinen wird jedoch die ungeschützte 10.-Position des Anthracengerüsts chemisch leicht angegriffen, und es liegt deshalb nahe, Derivate mit stabilisierenden Substituenten in der Mittelposition des Anthracens auszuwählen /11,12,13/. Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung aller Verbindungen, deren elektrochemische und photophysikalische Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit vorgesehen ist.

Substanz-Nr.	Substituent	Bezeichnung
1a	H	9-Cyanoanthracen
2a	CN	9.10-Dicyanoanthracen
3a	ϕ	9-Cyano-10-phenyl-anthracen
4a	ϕSO_2	9-Cyano-10-phenylsulfonyl-anthracen
5a	F	9-Cyano-10-fluor-anthracen
6a	Cl	9-Cyano-10-chlor-anthracen
7a	Br	9-Cyano-10-brom-anthracen

Tab.1: Modellsysteme, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden

Grundvoraussetzung für ein erfolgreiches Studium der ECL ist die Stabilität der erzeugten Anionen bzw. Kationen innerhalb der Rekombinationszeiten dieser Radikale /4/. Ausschlaggebend hierfür ist die Wahl eines geeigneten, gut solvatisierenden

aprotischen Lösungsmittels sowie die Beseitigung chemischer, besonders protischer und paramagnetischer Verunreinigungen aus dem Reaktionsmedium. Weiterhin können die photophysikalischen Vorgänge der ECL nur dann eindeutig geklärt werden, wenn neben der Elektrodenreaktion, der Lebenszeit und der Ladung der generierten Teilchen auch deren anschließende homogene chemische Folgereaktionen bekannt sind. Eine eingehende elektrochemische Untersuchung der ECL-Modells-substanzen ist deshalb zur Klärung der photophysikalischen Vorgänge unumgänglich. Bedingt durch die geringe Anzahl geeigneter Modells-substanzen lassen sich wesentliche Details der vorgeschlagenen Mechanismen nur unzureichend deuten. Vor allem ist das Problem der Stabilität und der Reaktivität elektrochemisch erzeugter Radikationen einerseits und der daraus resultierenden mechanistischen Varianten andererseits nahezu ungelöst. Auch bereitet die quantitative Erfassung der Elektrodenprozesse selbst sowie die experimentelle Reproduzierbarkeit der Rekombinationsreaktionen und damit deren standardisierte Beschreibung im ECL-Experiment Schwierigkeiten. Neben der Ermittlung der oxydativen- bzw. reduktiven Halbstufenpotentiale der Verbindung 1a bis 7a ist deshalb die quantitative Klärung der elektrochemischen Phänomene bei den betrachteten Elektronenübertragungsreaktionen sowie der damit gekoppelten homogenen Folgereaktionen von Interesse. Hierzu werden verschiedene elektrochemische Methoden herangezogen. Die Gleichstromvoltammetrie an der rotierenden Platinelektrode (RDE) liefert die Oxydations- bzw. Reduktionspotentiale, die cyclische Voltammetrie zusammen mit der potentialkontrollierten Langzeitelektrolyse dient zur Aufklärung der homogenen Kinetik betrachteter Elektrodenprozesse, und chronoamperometrische Messungen in ruhender Lösung ergeben die authentischen Diffusionskoeffizienten der Verbindungen 1a-7a unter den ECL-experimentellen Bedingungen. Letztgenannte Größen sind besonders zur Beschreibung der homogenen Folgereaktionen unentbehrlich. Da geringfügige Verunreinigungen die Ergebnisse von ECL-Experimenten in nicht reproduzierbarer Weise beeinflussen, werden die Probenvor-

bereitung sowie die Auswahl des Lösungsmittels den speziellen experimentellen Bedingungen angepaßt. Ergänzend zu den elektrochemischen Messungen werden die korrigierten Fluoreszenzspektren der Verbindungen 1a-7a aufgenommen und in einer tabellarischen Gegenüberstellung von elektrochemischen und spektroskopischen Daten die zu erwartenden mechanistischen Alternativen bei der elektrochemisch generierten Lichtemission der Cyanoanthracene aufgezeigt. Abschließend werden nach Konstruktion einer geeigneten ECL-Zelle sowie einer optischen Meßanordnung die ECL-Spektren der Modellssubstanzen 1a-7a aufgenommen, um damit eine Aussage darüber zu erhalten, inwieweit die von einer einzigen Elektronenübertragungsreaktion stammende Energie zur Erzeugung der beobachteten Lichtemission ausreicht. Es ist zu erwarten, daß bei der Annihilation elektrochemisch erzeugter Radikationen angeregte Singulettzustände entstehen könnten. Der Literatur zufolge /14,5/ war jedoch auch voraussehbar, daß in einigen Fällen die von einer einzigen Radikalrekombinationsreaktion stammende Energie nicht zur Erzeugung der beobachteten Lichtemission ausreicht. Weller und Zachariasse /14/ konnten bei zahlreichen aromatischen Verbindungen zeigen, daß die Elektronenübertragung für die Chemilumineszenzreaktion zwar zur Besetzung des Triplettzustandes, jedoch nicht zur Emission aus dem Singulettzustand ausreichte. Die beobachtete Chemilumineszenz entsprach dennoch den Fluoreszenzspektren der Ausgangsverbindungen und man nahm an, daß das intermediär gebildete Triplettmolekül in einem nachfolgenden Zweierstoß andere Moleküle in den angeregten Singulettzustand versetzen könne. Auch bei elektrochemisch erzeugten Lumineszenzen traten vergleichbare Phänomene auf /2/. Die niederen ECL-Ausbeuten der betrachteten Systeme und besonders die unaufgeklärte homogene Reaktionskinetik des Elektrodenprozesses selbst erschwerten jedoch die exakte Beschreibung der Energiebilanz. Hinzu kommt, daß die Spektren der ECL-Emission mit dem Fluoreszenzspektrum des emittierenden Moleküls nicht immer übereinstimmte /5/. Es ist demnach zu klären, ob bei den vorliegenden Substanzen

im ECL-Spektrum neben den Emissionen der einfachen Ionenrekombinationen auch komplexere mechanistische Wege wie z.B. die Bildung von Photoexcimeren eingeschlagen werden oder man es bereits mit Emissionen der chemischen Folgeprodukte zu tun haben würde. Ein Vergleich der Lumineszenzspektren mit den Ergebnissen der ECL-Experimente erscheint in diesem Zusammenhang sinnvoll. Zur Elektrochemilumineszenz solcher verzweigter Systeme lagen bislang nur wenige Arbeiten vor. Im Hinblick auf das steigende Interesse an biologisch-chemischen Anregungsprozessen unter Beteiligung verschiedenartigster Reaktionspartner, dürfte eine Beschreibung dieser Vorgänge auch für andere Bereiche der Naturwissenschaft besonders der Medizin und Biologie von aktueller Bedeutung sein.

2. Allgemeiner theoretischer Teil

2.1 Elektrochemische Untersuchungsmethoden Theoretische Grundlagen

2.1.1. Elektroden und Massentransport

Eine elektrochemische Zelle besteht in ihrer einfachsten Anordnung aus einer polarisierbaren Arbeitselektrode und einer unpolarisierbaren Bezugselektrode, die gemeinsam in das Lösungsmedium tauchen und über eine geeignete elektrochemische Registrierung miteinander verbunden sind. Als Arbeitselektrode wird in der klassischen Elektrochemie die Quecksilbertropfenelektrode verwendet (Polarographie). In den letzten Jahren bedient man sich häufiger der rotierenden oder stationären Scheibenelektrode aus Platin, die vor allem auch die Untersuchung von anodischen Prozessen ermöglicht. Die Arbeitselektrode kann unter geeigneten experimentellen Bedingungen derart polarisiert werden, daß eine im Leitelektrolyten gelöste elektroaktive Substanz, der "Depolarisator", reagiert und somit ein Strom fließt. Die Bezugselektrode nimmt in der Elektrolytlösung ein konstantes Potential an, das als Bezugspotential der Messung dient. Durch die Bestimmung von Potentialen, den resultierenden Strömen und ihren zeitlichen Veränderungen ist es möglich, das elektrochemische Verhalten des Depolarisators und seiner Folgeprodukte aufzuklären. Die für das elektrochemische Geschehen entscheidende Elektrodenreaktion besteht aus mehreren Teilschritten. Sie umfaßt den Transport des Depolarisators aus dem Lösungsinnen zur Elektrodenoberfläche, die eigentliche Durchtrittsreaktion und den Abtransport der gebildeten Teilchen.

Der Massentransport des Depolarisators von und zur Elektrode kann auf verschiedene Weise erfolgen: Migration, Diffusion und Konvektion. Die Migration von geladenen Depolarisatoren wird vernachlässigbar klein, wenn man in Lösungen mit einem Überschuß an elektroaktivem Leitelektrolyt arbei-

tet. Bei der rotierenden Scheibenelektrode wird der Depolarisator in Gegenwart eines Leitelektrolyten durch konvektive Diffusion aus dem Lösungsinnen zur Elektrode transportiert /16/. Dabei bewirkt die Konvektion, daß die analytische Konzentration des Depolarisators in der Umgebung der Elektrode aufrechterhalten bleibt. Dicht vor der Elektrode erfolgt der Massentransport der elektroaktiven Teilchen bei Stromfluß nur noch durch Diffusion. Der Teilchenfluß zur Elektrodenoberfläche /17/ gehorcht dann den Fickschen Gesetzen:

$$\phi(x,t) = -D \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \quad (1)$$

(ϕ = Teilchenfluß, D = Diffusionskoeffizient)

Das zweite Ficksche Gesetz macht Aussagen über die Zeitabhängigkeit der Konzentrationsänderung:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (2)$$

Bei diffusionskontrollierter Elektrodenbruttoreaktion bestimmt der Teilchenfluß an der Elektrodenoberfläche ($x=0$) die Größen des Faradaystroms i , der durch die Zelle fließt:

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot \phi(0,t) \quad (3)$$

(F = Faradaykonstante, A = Elektrodenoberfläche)

Im Falle einer laminaren Strömung baut sich vor der rotierenden Elektrode eine Diffusionsschicht auf, in der ein annähernd linearer Konzentrationsgradient auftritt. Dieser Bereich wird als Nernst'sche Diffusionsschicht bezeichnet /18/, seine Dicke δ_N kann nach Levich /19/ berechnet werden:

$$\delta_N = 1,61 \nu^{1/3} \omega^{1/2} \quad (4)$$

(ν = kinematische Viskosität, ω = Winkelgeschwindigkeit der Elektrode)

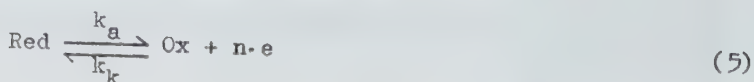
Bei konstanter Umdrehungsgeschwindigkeit ist die Diffusions-

schichtdicke ebenfalls konstant ($\delta_N = dx$), und der Konzentrationsverlauf der elektroaktiven Teilchen vor der Elektrodenoberfläche wird zeitunabhängig. Dies hat zur Folge, daß bei genügend hoher Spannung die Depolarisatorkonzentration an der Oberfläche Null ($c_0 = 0$) und der Massenfluß $\phi(x,t)$ zur Elektrode zeit- und spannungsunabhängig wird. Da der Faraday-Strom i dem Massenfluß direkt proportional ist (Gl.3), wird auch er zeit- und spannungsunabhängig. Der sich einstellende Grenzwert wird Diffusionsgrenzstrom genannt. Er verursacht die charakteristische Stufenform der Gleichstrom-Voltammogramme an nicht stationären Elektroden.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei stationären Elektroden. Besteht an der Arbeitselektrode eine Spannung, so daß der Depolarisator umgesetzt wird, so bildet sich ein Konzentrationsgradient für diese Moleküle in Richtung auf die Elektrodenoberfläche aus. Die reagierenden Teilchen diffundieren aus der Lösung zur Elektrode. Der Teilchenfluß an der Elektrodenoberfläche und damit der Strom wird wiederum durch die Fickschen Gesetze bestimmt (Gl.2). Im Unterschied zur rotierenden Elektrode bildet sich keine Diffusionsschicht konstanter Dicke aus. Vielmehr expandiert der Bereich linearer Diffusion in die Lösung. Der gemessene Strom wird dadurch zeit- und spannungsabhängig. Man beobachtet die charakteristische Strom-Spannungskurven der "Singlesweep Voltammetrie" an den stationären Pt-Elektroden. Eine genaue Beschreibung dieser Vorgänge und ihre mathematische Analyse entnehme man der Literatur /16/.

2.1.2. Die Ladungsdurchtrittsreaktion /20,21/

Als solche bezeichnet man den Durchgang der Ladungsträger durch die Phasengrenzfläche Metall/Elektrolyt. In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Metallelektroden benutzt, an denen der Ladungsdurchtritt nur von Elektronen vollzogen wird /21/:



Die daraus resultierenden kathodischen (neg. Vorzeichen) bzw. anodischen (pos. Vorzeichen) Teilströme i_k bzw. i_a sind den jeweiligen Konzentrationen von Red (c_{red}) und Ox (c_{ox}) vor der Elektrode direkt proportional:

$$i_a = +nFAk_a (c_{Red}) \quad (6)$$

$$i_k = -nFAk_k (c_{Ox}) \quad (7)$$

(n = Anzahl der beteiligten Elektronen, F = Faradayzahl, A = Elektrodenoberfläche, $k_{a/k}$ = heterogene Geschwindigkeitskonstanten in anodischer- bzw. kathodischer Richtung)

Die Größen k_a und k_k sind ihrerseits von der angelegten Spannung ($E-E^0$) abhängig /22/:

$$k_a = k_s \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{RT} (E-E^0) \right] \quad (8)$$

$$k_k = k_s \exp \left[\frac{-(1-\alpha)n_a F}{RT} (E-E^0) \right] \quad (9)$$

(E^0 = Normalpotential in anod. bzw. kathod. Richtung, n = scheinbare Anzahl der beteiligten Elektronen am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, α = "Durchtrittsfaktor" ($0 < \alpha < 1$))

Die nähere Beschreibung aufgeführter Parameter sowie ihre Bedeutung kann den gängigen Lehrbüchern /23/ der Elektrochemie entnommen werden. Insgesamt erhält man aus der Summe der anod. und kathod. Teilströme den nach außenhin meßbaren Gesamtstrom i /22/:

$$i = nFAk_s (c_{Red}^e \exp \left[\frac{\alpha n_a F}{RT} (E-E^0) \right] - c_{Ox}^e \exp \left[\frac{-(1-\alpha)n_a F}{RT} (E-E^0) \right]) \quad (10)$$

Der eigentliche Ladungsdurchtritt läßt sich somit mittels der Parameter k_s und α kinetisch charakterisieren:

1. Ist k_s und/oder α klein (Größenbereich $k_s < 10^{-5} \frac{cm}{sec}$), so wird nur eine der beiden Teilreaktionen bei hohen Überspannungen

($E-E^0$) möglich sein und man spricht in diesem Falle definitionsgemäß von einer irreversiblen bzw. völlig gehemmten Bruttodurchtrittsreaktion.

2. k_s und/oder α kann große Werte annehmen (Größenbereich $k_s \{ 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sec}} \}$), so daß beide Teilreaktionen anodische wie kathodische bei großen Überspannungen gleichermaßen ablaufen. Das Redoxgleichgewicht an der Elektrode stellt sich in diesem Falle der Nernstschen Gleichung folgend schnell ein und führt definitionsgemäß zu einer ungehemmten, reversiblen Durchtrittsreaktion.

3. k_s bzw. α -Werte, die bei kleinen Überspannungen zwar die ungehemmte, reversible, bei großen Überspannungen hingegen die gehemmte, irreversible Durchtrittsreaktion zeigen, charakterisieren den Zwischenbereich des sog. quasireversiblen, teilgehemmten heterogenen Ladungsdurchtrittes. Vergleicht man diese kinetischen Definitionen mit den klassischen Aussagen der Nernstschen Gleichung, so lassen sich für die thermodynamische Beschreibung der heterogenen Durchtrittsreaktion entsprechende Parallelen ziehen. Danach ist u.a. eine Durchtrittsreaktion reversibel (ungehemmt), wenn sich bei jeder Überspannung ($E-E^0$) das Redoxgleichgewicht schnell gegenüber Potential- und Konzentrationsänderungen einstellt /23 /:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} \quad (11)$$

Die Reversibilität eines heterogenen Elektronendurchtrittes (Hemmung) ist somit auch abhängig von der Potentialänderungsgeschwindigkeit v und muß auf diese bezogen werden. Die neueren elektrochemischen Arbeiten auf diesem Gebiet beziehen sich meist auf eine heterogene "Standarddurchtrittsreaktionsgeschwindigkeitskonstante" k_s , wie sie von Matsuda und Ayabe /24/ in folgender Ungleichung beschrieben wird:

$$0,3 \sqrt{nV} < k_s < 2 \cdot 10^{-5} \sqrt{nV} \quad (12)$$

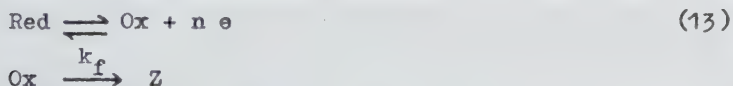
Der linke Term definiert eine ungehemmte, der rechte eine total gehemmte heterogene Durchtrittsreaktion, wobei der Zwischenbereich den quasireversiblen Fall festlegt.

2.1.3. Gekoppelte homogene chemische Reaktionen /25/

Der Massentransport des Depolarisators, wie ihn die Fickschen Gesetze beschreiben und der daraus resultierende Ladungsfluß an der ruhenden Elektrode (Gl.1-3) verläuft nur dann ungestört, wenn innerhalb der Diffusionsschicht keine chemischen Reaktionen ablaufen. In diesem Falle bedarf es einer Erweiterung der Gleichung 1 und 2. Es sind alle möglichen Fälle vor-bzw. nachgelagerter reversibler oder irreversibler Reaktionen beliebiger Ordnung und Verzweigung denkbar, welche den Diffusionsstrom nachhaltig beeinflussen. Auch kann das komplexe Geschehen zwischen zwei heterogene Durchtrittsreaktionen eingeschoben sein (ECE) und die Interpretation des Ladungsflusses erschweren. Von Relevanz für diese Arbeit sind folgende Möglichkeiten:

1. Die homogene Folgereaktion ist irreversibel und 1.Ordnung bzw. pseudoerster Ordnung (EC).
2. Die homogene Folgereaktion ist zwischen zwei Elektronenübergänge eingelagert (ECE).

Zu Fall 1):

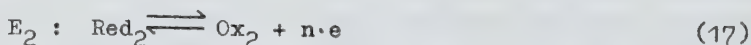
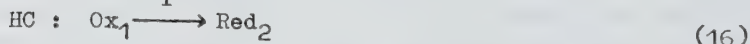
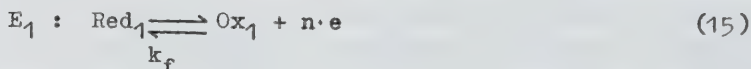


In diesem Falle reagiert das aus der ungehemmten reversiblen Durchtrittsreaktion entstandene Produkt irreversibel zu einem innerhalb des experimentellen Potentialbereiches stabilen Folgeprodukt ab. Diese homogene chemische Reaktion kann nach erster bzw. pseudoerster Ordnung verlaufen, falls der Reaktionspartner zu Ox in hohem Überschuß vorliegt. Entsprechend wird das 2.Ficksche Gesetz um einen Ausdruck erweitert, der das reaktive Geschehen in der Diffusionsschicht erfaßt:

$$\frac{\int c_{Ox}(x,t)}{\int t} = D_{Ox} \frac{\int c_{Ox}(x,t)}{\int x^2} - k_f c_{Ox}(x,t) \quad (14)$$

Zur Lösung dieser Differentialgleichung stellt die Literatur je nach Randwertbedingungen zahlreiche mathematische Analysen zur Verfügung /25/. Die Anwendung zur Beschreibung analytischer Methoden wird im Kapitel 2.2 ausführlicher angegeben.

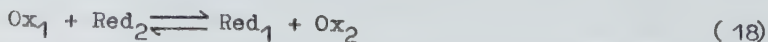
Zu Fall 2):



(E_1 = Oxydationsnormalpotential von Red_1 , E_2 = Oxydationsnormalpotential von Red_2 , HC = homogene Folgereaktion in der Diffusionsschicht)

Um in der Diffusionsschicht abreagieren zu können, muß das Produkt Ox_1 der ersten Durchtrittsreaktion aus der elektrischen Doppelschicht diffundieren und nach Reaktion (HC) als Red_2 zur Elektrode zurückkehren. Ausschlaggebend für die sich anschließende zweite Elektronenübertragung ist die gegenseitige Lage der Potentiale E_1 und E_2 :

Ist $E_1 < E_2$, so wird Red_2 erst bei höheren Potentialen als die Ausgangssubstanz zu Ox_2 weiterreagieren. Liegt das Potential E_1 jedoch wesentlich höher als das Potential des nachfolgenden Elektronenüberganges bei E_2 ($E_1 > E_2$) kann mit einer homogenen Redoxreaktion zwischen Ox_1 und Red_2 gerechnet werden:



Sinngemäß spricht man in diesem Falle besser von einem ECC_E -Mechanismus /26/. Die Literatur beschreibt ausführlich die Theorie derartiger Elektrodenprozesse.

2.2. Angewandte elektrochemische Methoden

2.2.1. Die rotierende Scheibenelektrode (RDE) in der Gleichstrom-(DC)-Voltammetrie /27,25/

a) Der Strom-Potentialverlauf ohne gekoppelte homogene Folgereaktionen:

In der DC-Voltammetrie wird das Potential der Arbeitselektrode linear mit der Zeit variiert, wobei der Strom als Funktion der Spannung registriert wird. Die Vorschubgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 50 mV/sec, so daß sich das Gleichgewicht der an der Redoxelektrode ablaufenden Reaktion einstellen kann (Nernst'sche Gleichung). Während die Arbeitselektrode der klassischen Voltammetrie aus einer Quecksilbertropfelektrode besteht, wird im Rahmen dieser Arbeit von der rotierenden Platinscheibenelektrode Gebrauch gemacht. Sie ist besonders geeignet, wenn in nichtwässrigem Medium als Elektrolytlösung gearbeitet wird und hohe positive Potentiale zur Untersuchung anodischer Prozesse erwünscht sind. Der Massentransport zur rotierenden Scheibenelektrode geschieht durch konvektive Diffusion. Für den Diffusionsgrenzstrom i_d bei ungehemmter Durchtrittsreaktion erhielt Levich /28,29/ folgende Beziehung:

$$I_d = 0,62 \cdot n \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} \cdot F \cdot A \cdot c_L \quad (19)$$

Nach Riddiford /30/ gilt allgemein für den Diffusionsstrom an der rotierenden Elektrode:

$$i = 0,62 \cdot n \cdot F \cdot A \cdot D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2} (c_L - c_0) \quad (20)$$

(A = Elektrodenoberfläche

D = Diffusionskoeffizient

ν = Kinematische Zähigkeit des Lösungsmittels

ω = Winkelgeschwindigkeit der Diskelektrode

c_L = Depolarisatorkonzentration in der Lösung

c_0 = Depolarisatorkonzentration an der Elektrodenoberfläche)

Aus den Gleichungen (19) und (20) ergibt sich zusammen mit der Nernst'schen Gleichung ein Ausdruck für die Strom-Potential Kurve bei langsamer Spannungsänderung. Liegt der Depolarisator in der elektrochemischen Zelle nur in einer Oxydationsstufe vor, so erhält man die Gleichung einer anodischen oder kathodischen Strom-Potential-Kurve:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(D_{\text{Red}}/D_{\text{Ox}})^{2/3} \pm \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(i_d - i/i) \quad (21)$$

(R = Gaskonstante, F = Faradaykonstante)

Diese Kurven werden charakterisiert durch den Diffusionsgrenzstrom i_d und ihrem Wendepunkt, der beim halben i_d -Wert liegt. Er wird daher Halbstufenpotential $E_{1/2}$ genannt.

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}})^{2/3} \quad (22)$$

Da die Diffusionskoeffizienten sich in den meisten Fällen nur wenig voneinander unterscheiden, kann die zweite Form auf der rechten Seite von Gleichung (22) vernachlässigt werden. Das Halbstufenpotential entspricht damit annähernd dem thermodynamisch bedeutsamen Normalpotential E^0 :

$$E_{1/2} = E^0$$

$$E = E_{1/2} \pm \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln(i_d - i/i) \quad (23)$$

Die Gleichung (22) und (23) gelten unverändert nur dann, wenn der Elektronenübertragungsreaktion keine chemischen Reaktionen vorausgehen oder nachfolgen /31/. Eine ausführliche Diskussion solcher Prozesse erscheint im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll. Zum tieferen Verständnis sei auf die zitierte Originalliteratur und die neueren Lehrbücher der Elektrochemie verwiesen /16,32/. Die Auswertung der voltammetrischen Kurven erfolgt mit Hilfe der logarithmischen Analyse nach Tomš /33/. Sie dient zur Ermittlung der Zahl n , der bei der Elektrodenreaktion übertretenden Elektronen und des

Halbstufenpotentials $E_{1/2}$. Trägt man $\log(i_d - i/i)$ gegen E auf, so erhält man für eine reversible Stufe eine Gerade mit der Steigung $m = (n/0,059)$. Meist gibt man den Kehrwert der Steigung an und bezeichnet diese Größe als Steigung $s = \frac{1}{m}$ der logarithmischen Analyse. Sie sollte bei 25° $s = (59/n)$ mV betragen. Die Steigung s ist ein Maß für die Reversibilität der Durchtrittsreaktion /34/. Ihr Wert stellt jedoch unter Berücksichtigung gewisser Toleranzen nur eine notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung für die Reversibilität des Elektrodenprozesses dar.

b) Strom-Potentialverlauf bei gekoppelter homogener chemischer Reaktion:

Bei der Gleichstrom-(DC)-Voltammetrie an der Disklektrode haben nur jene homogenen chemischen Reaktionen einen Einfluß auf den Grenzstrom i_d /25/, die den zur Elektrodenoberfläche diffundierenden Depolarisator betreffen (CE, ECE). Reaktionen, die das Folgeprodukt der Elektronendurchtrittsreaktion eingeht (EC), beeinflussen lediglich die Lage des Redoxhalbstufenpotentials. So erhielten Adams und Galus /35/ für die irreversible Reaktion 1.Ordnung der in einer ungehemmten Durchtrittsreaktion erzeugten Produkte folgende Beziehung:

$$E_{1/2}^{\text{kin}} = E_{1/2} \pm \frac{RT}{nF} \ln \frac{k_f^{1/2}}{0,62 \cdot \omega^{1/6} \nu^{1/2} D^{1/6}} \quad (24)$$

Das Vorzeichen ist negativ bei Oxydation bzw. positiv bei Reduktion des Depolarisators. $E_{1/2}$ ist das Halbstufenpotential des unkomplizierten Elektronendurchtrittes. Die Potentialverschiebungen sind umso größer, je schneller die homogene chemische Folgereaktion wird. Man beachte, daß bei erhöhter Rotationsgeschwindigkeit ω das kinetische Halbstufenpotential $E_{1/2}^{\text{kin}}$ für beide Fälle in Richtung $E_{1/2}$ verschoben wird.

2.2.2. Die Cyclische Voltammetrie (CV) /25/

a) Strom-Potentialverlauf ohne gekoppelte homogene chemische Reaktion:

Bei der Cyclischen Voltammetrie (CV) arbeitet man in Gegensatz zur vorrangehend besprochenen Methode mit einer stationären Scheibenelektrode in ruhender Lösung. Wie bereits angedeutet, ist die Dicke der Diffusionsschicht in einem solchen Fall zeitlich nicht mehr konstant. Legt man an eine derartige Elektrode ein mit der Zeit linear veränderliches Potential, so erhält man eine Strom-Potential-Kurve, die eine Stromspitze i_p aufweist. Der Anstieg der Kurve kommt dadurch zustande, daß der Konzentrationsgradient des Depolarisators in der Diffusionsschicht mit zunehmender Spannung zunächst zunimmt. Da die Diffusionsschicht in die Lösung hineinwächst, flacht der Konzentrationsgradient und damit auch der Strom nach einer gewissen Zeit wieder ab. Kehrt man die Richtung der Potentialänderung zur Zeit $t = t_s$ beim Umkehrpotential $E_{\text{Switch}} = E_s$ um, diffundiert das Produkt der Elektrodenreaktion zur Oberfläche zurück und wird dort umgesetzt. Im idealen reversiblen Fall entsteht ebenfalls eine Strom-Potential-Kurve mit einer Stromspitze, deren Höhe betragsmäßig mit den Werten der Hinreaktion übereinstimmt, die aber in der Lage und Stromrichtung typische Veränderungen aufweist. Abb.1 zeigt das CV einer reversiblen Redoxreaktion:

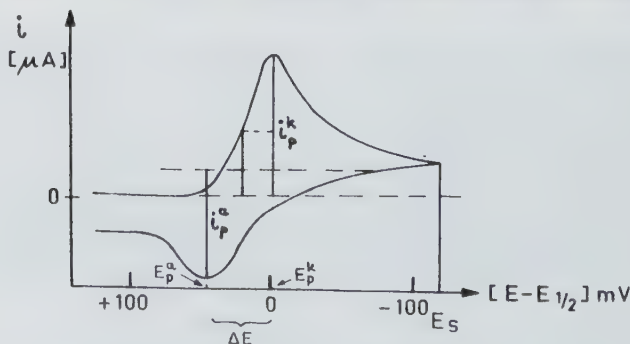


Abb.1: Cyclovoltammogramm einer reversiblen Redoxreaktion

Da der Massentransport zur Elektrode nicht durch Konvektion beeinflußt werden soll, sind im CV-Experiment die Spannungsvorschubgeschwindigkeiten v wesentlich größer als an der RDE.

Zur Charakterisierung der Cyclischen Voltammogramme benutzt man die Spitzenpotentiale E_p^k und E_p^a der entsprechenden Spitzenströme i_k und i_a , bzw. die Potentiale $E_{p/2}^k$ bei halben Spitzenströmen $i_{k/2}$ und $i_{a/2}$, da das Kurvenmaximum meist abgeflacht ist und die Bestimmung von E_p dadurch erschwert wird.

Der Strom-Potential-Verlauf an der stationären Elektrode wurde für gehemmte und ungehemmte Durchtrittsreaktionen in der Literatur theoretisch behandelt /36/. Für eine ungehemmte Durchtrittsreaktion lösten zuerst Randles /37/ und Sevcik /38/ die Fickschen Gesetze:

$$i_{k/a} = k \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c_L \quad (25)$$

(k = Randles-Sevcik-Konstante, A = Elektrodenoberfläche, v = Spannungsänderungsgeschwindigkeit)

Wie man sieht, ist der Spitzenstrom von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit v abhängig. Im Gegensatz dazu wird das Spitzenpotential E_p von der Geschwindigkeit v der Potentialänderung nicht beeinflußt /38/:

$$E_p = E_{1/2} \pm 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (26)$$

$$E_p = E_{1/2} \pm \frac{0,0285}{n} \text{ (Volt), bei } 25^\circ \quad (27)$$

Das Spitzenpotential E_p ist bei einer Oxydation um 28,5 mV (25°) in anodischer Richtung (positives Vorzeichen in Gl.26 und 27) und bei einer Reduktion um diesen Betrag in kathodischer Richtung gegenüber dem Halbstufenpotential $E_{1/2}$ des Redoxgleichgewichtes verschoben. $E_{1/2}$ entspricht im CV dem Potential, bei dem der Strom 85,1% seines Maximalwertes $i_{k/a}$

erreicht hat. Die Peakbreite ΔE_p , d.h. die Differenz zwischen E_p und $E_{p/2}$, wird als Kriterium für die Reversibilität der Elektrodenreaktion benutzt /39/. Bei ungehemmtem Durchtritt gilt:

$$\Delta E_p = E_p - E_{p/2} = 2,199 \frac{RT}{nF} = \frac{0,0565}{n} \text{ (Volt)}, (25^\circ) \quad (28)$$

Im Cyclischen Voltammogramm findet man zwei Stromspitzen mit entgegengesetztem Vorzeichen des $i_{k/a}$ -Wertes. Sie entsprechen der Reduktion und Oxydation der beiden Formen des Depolarisators. Ihre gegenseitige Lage wird vom Umkehrpotential E_s unabhängig, wenn dieses mindestens $\frac{100 \text{ mV}}{n}$ hinter dem Halbstufenpotential der Hinreaktion liegt. Man erhält z.B. im Falle einer Reduktion:

$$\Delta E_p^{k/a} = E_p^k - E_p^a = \pm \frac{0,059}{n} \text{ (Volt)}, (25^\circ) \quad (29)$$

ΔE_p ist ein weiteres wichtiges Kriterium für die Reversibilität einer Durchtrittsreaktion /25/. In Abwesenheit chemischer Folgereaktionen äußert sich die Reversibilität des Elektrodenprozesses auch darin, daß das Verhältnis der Spitzenströme von Rück- und Hinsweep $\alpha = 1$ ist. Ein letztes ebenfalls häufig verwendetes Reversibilitätskriterium ergibt sich aus Gleichung (25). Die Umformung dieser Gleichung führt zur Stromfunktion ("Currentfunction"):

$$CF = \frac{i_{k/a}}{\sqrt{t/2}} \quad (30)$$

CF ist unter Normalbedingungen für einen gegebenen Depolarisator konstant. Die Messung des Spitzenstromes des Hinsweepes erfolgt von der Basislinie des Grundstromes. Sie bereitet in der Regel keine Schwierigkeiten. Der Spitzenstrom des Rücksweepes wird im allgemeinen von der Verlängerung des chronoampèrometrisch abfallenden Stromes gemessen. Bei Umkehrpotentialen, die nur wenig mehr als $60 \text{ mV}/n$

vom Peakpotential entfernt liegen, versagt dieses Verfahren, da der lineare Teil der i - t -Kurve nicht mehr im CV sichtbar wird. In der Literatur sind mehrere Auswertungsmethoden beschrieben /40,41/. Im Rahmen dieser Arbeit wird das Verfahren von Nicholson /42/ angewandt. Die in Abb.2 wiedergegebenen Meßparameter $(i_{cp})_0$, $(i_{ap})_0$ und $(i_{sp})_0$ ermöglichen die Berechnung des Peakverhältnisses z.B. für eine reduktive Kurve gemäß Gl.31 :

$$\frac{i_p^a}{i_p^k} = \alpha = (i_{ap})_0 / (i_{cp})_0 + 0,485 (i_{sp})_0 / (i_{cp})_0 + 0,086 \quad (31)$$

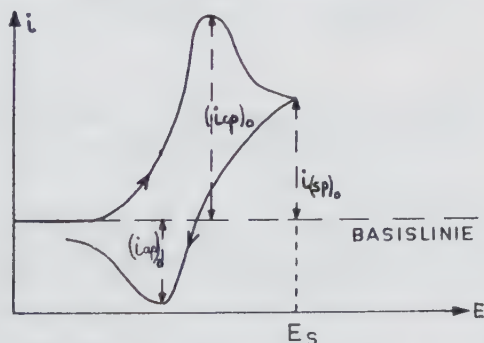


Abb. 2: Konstruktion der Basislinie nach Nicholson /42/

$(i_{cp})_0$ = Abstand des kathodischen Strompeaks von der zugehörigen bekannten Basislinie

$(i_{sp})_0$ = Abstand des Umkehrpunktes von der Basislinie

$(i_{ap})_0$ = Abstand des anodischen Stroms zur Basislinie des kathodischen Strompeaks

Wird die Elektrodendurchtrittsreaktion gehemmt, so verändert das Cyclovoltammogramm seine Form. Im Extremfall einer irreversiblen Reaktion beobachtet man keinen Rückpeak. Beispiele für eine reversible, quasireversible und irreversible Durchtrittsreaktion sind in Abb.3 wiedergegeben:

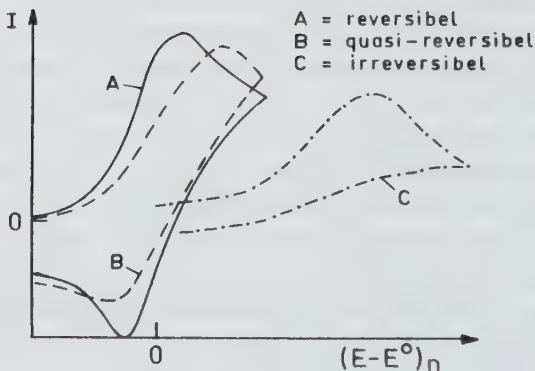


Abb.3 : Cyclovoltammogramme für (A) reversible, (B) quasi-reversible und (C) irreversible Durchtrittsreaktionen.

Der Spitzenstrom i_p ändert sich auf charakteristische Weise und folgt bei völlig gehemmter Durchtrittsreaktion der Gleichung /43/:

$$i_p = 2,98 \cdot 10^5 \cdot (\alpha n_a)^{1/2} \cdot n \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c^b \cdot v^{1/2} \quad (32)$$

(n_a = effektive Elektronenzahl der Durchtrittsreaktion,
 n = Gesamtzahl der beteiligten Elektronen pro Molekül)

Weiterhin gilt:

$$0,3 < \alpha < 0,7 \text{ und } n_a \leq n \quad (33)$$

Demnach erniedrigt sich der experimentelle Spitzenstrom i_p bei völlig gehemmtem Ladungsdurchtritt. Die Lage der Strompotentialkurve ist in diesem Falle abhängig von der heterogenen Geschwindigkeitskonstante k_s , vom Wert n und dem Spannungsvorschub v /43/:

$$E_p^a = E^0 + \frac{RT}{n_a F} \left[0,78 + 0,5 \ln \left(\frac{D_{Red} \alpha n_a}{RT} \right) + \ln v^{1/2} - \ln k_s \right] \quad (34)$$

Je gehemmter der heterogene Ladungsdurchtritt, d.h. je kleiner k_s desto anodischer bzw. kathodischer wird das Stromspitzenpotential E_p^a bzw. E_p^k verschoben. Das Maß der Verschiebung für verschiedene Sweepgeschwindigkeiten v_1 und v_2 ergibt sich nach folgender Gleichung:

$$(E_p)_2 - (E_p)_1 = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \sqrt{\frac{v_2}{v_1}} \quad (35)$$

Einer zehnfachen Erhöhung von v entspricht somit eine Potentialverschiebung von $(30/\alpha n_a)$ mV. Beachtet man ferner die sich ändernde Peakbreite bei zunehmender Hemmung:

$$\Delta e_p = E_p - E_{p/2} = 1,857 \frac{RT}{\alpha n_a F} \quad (36)$$

$$\Delta e_p = E_p - E_{p/2} = \frac{0,048}{\alpha n_a} /V/ \text{ bei } 25^\circ\text{C} \quad (37)$$

,so kann das Produkt αn_a näherungsweise dem Experiment entnommen werden. Der Bereich zwischen reversibler und total gehemmter Durchtrittsreaktion entspricht dem quasireversiblen heterogenen Ladungsdurchtritt. Hier gelangt die Durchtrittsreaktionsgeschwindigkeit in den Größenbereich der Diffusionsgeschwindigkeit des Depolarisators und der Grad der Durchtrittshemmung im Vergleich zum Massentransport ergibt sich als Funktion des Spannungsvorschubes v . Die Elektrodenreaktion kann bei genügend langsamer Sweepgeschwindigkeit diffusionskontrolliert und bei Erhöhung derselben von der heterogenen Durchtrittskinetik bestimmt werden. Die mathematische Behandlung des Problems /24,44/ liefert nach Nicholson für den Bereich $0,3 < \alpha < 0,7$ eine Korrelation zwischen der Potentialdifferenz ΔE_p der CV-Voltammetrie und einer Funktion:

$$\lambda = \gamma \frac{k_s}{\frac{1}{n} \cdot \frac{1}{2} D_{\text{Red}} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} v} \quad (38)$$

(γ = Verhältnis der Diffusionskoeffizienten beider Formen des Depolarisators)

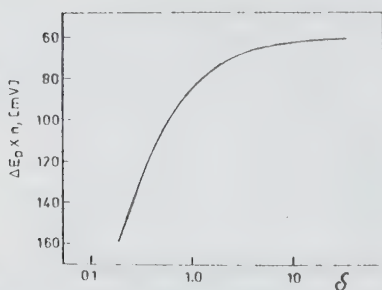


Abb.4:

Abhängigkeit der Potentialdifferenz ΔE_p von der Ladungsübertragungsfunktion

— : quasi-reversible Elektrodenreaktion

Die Beziehung ΔE_p zu δ kann tabellierten Arbeitskurven entnommen werden [44]. Bei bekannten Diffusionskoeffizienten und experimentell bestimmtem ΔE_p kann die heterogene Durchtrittskonstante k_s bestimmt werden. Vereinfacht wird das Verfahren, wenn man den Wert $\gamma^\alpha = 1$ annimmt. Für $\delta < 10^{-3}$ ist die Elektrodenreaktion kinetisch (heterogener Durchtritt), für $\delta > 7$ diffusionskontrolliert und der quasireversible Bereich entspricht dem kinetischen und diffusionskontrollierten Elektrodenprozeß (Abb.5).

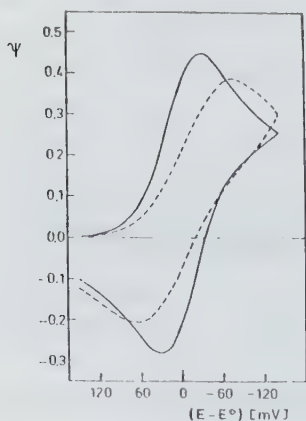


Abb.5:

Cyclische Voltammogramme bei verschiedenen δ -Werten (Reduktion)

— : $\delta = 7, \alpha = 0,5$
 - - - : $\delta = 0,25, \alpha = 0,5$
 $\Delta E_p = 141 \text{ mV}$

Zur Beurteilung cyclischer Voltammogramme quasireversibler Systeme sind zusammengefaßt folgende Erkennungskriterien geeignet:

1. $|E_p - E_p| \geq 60 \text{ mV/n}$; bei niedrigen Spannungsänderungsgeschwindigkeiten nähert sich die Peakpotentialdifferenz wieder dem Wert einer reversiblen Stufe.
2. Das Peakstromverhältnis $\alpha = i_k/i_a$ wird kleiner 1.
3. Die Kurve verschiebt sich gegenüber reversiblen Systemen auf der Potentialachse anodisch bei einer Oxydation, kathodisch bei einer Reduktion.

Im Falle irreversibler Durchtrittsreaktionen strebt das Peakstromverhältnis gegen 0, d.h. daß der Strompeak im Rücksweep verschwindet. Die Stromfunktion ändert ihre Werte in Abhängigkeit von der Spannungsvorschubgeschwindigkeit. Es gilt:

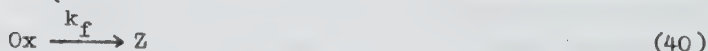
$$CF \sim v$$

b) Strom-Potentialverlauf des Cyclovoltammogrammes mit gekoppelten chemischen Reaktionen:

Homogene chemische Reaktionen sind im Zusammenhang mit Elektrodenprozessen nur selten auszuschließen /27,25/. Die Cyclovoltammetrie stellt hierbei ein wichtiges Hilfsmittel zur Aufklärung der Bruttoreaktion zur Verfügung, da intermediär generierte Stoffe bei angepaßtem experimentellem Potentialbereich oft erfaßt werden können. Die Spannungsvorschubgeschwindigkeit ist über mehrere Dekaden variierbar und ermöglicht die zeitabhängigen Größen wie Stabilität und Reaktivität möglicher Zwischenprodukte quantitativ zu beschreiben /45/. Es ist vor allem den theoretischen Arbeiten von Nicholson und Shain, sowie Andrieux, Nadjö und Savéant /43,46,47,48/ zu verdanken, daß die Diffusionsgleichungen verschiedenster gekoppelter chemischer Reaktionen im Zusammenhang mit den elektrochemischen Vorgängen lösbar und einer quantitativen Interpretation der experimentellen Ergebnisse zugeführt werden konnten. Zur Methode der verglei-

chenden Produktanalyse sowie der theoretischen Herleitung entsprechender elektrochemischer Parameter ziehe man die gängige Literatur zu Rate /43,46,47/.

1b) Die irreversible Folgereaktion 1.Ordnung (EC)/43,48/:



Das Produkt einer ungehemmten Durchtrittsreaktion reagiert irreversibel nach erster bzw. pseudoerster Ordnung zu einem Folgeprodukt weiter, das innerhalb der experimentellen Potentialskala elektroinaktiv ist. Das Verhältnis k_f/a (mit $a = \frac{nF}{RT} \cdot v$) beeinflusst charakteristisch den Strom-Spannungsverlauf des Cyclovoltammogrammes. Es bleibt für kleine (k_f/a)-Werte gegenüber dem unkomplizierten Fall unverändert und man erhält das Bild einer reversiblen Elektrodenreaktion. Wächst k_f/a hingegen an, so wird die Lage des Spitzenpotential E_p spürbar vom Spannungsvorschub v abhängig, da die kinetische Kontrolle der Ladungsübertragung zu überwiegen beginnt:

$$E_p = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} (0,78 - \ln(\frac{k_f}{a})^{1/2}) \quad (41)$$

Bei zehnfacher Sweepgeschwindigkeit verschiebt sich E_p bei 25°C um (29/n)mV anodisch bzw. kathodisch in Sweeprichtung und die Peakbreite verringert sich:

$$\Delta e_p = E_p - E_{p/2} = \frac{0,048}{n} /V/ \quad (42)$$

Im Extremfall fehlt das kathodische bzw. anodische Signal im Rücksweep, da der Depolarisator zwischenzeitlich völlig abreagiert. Für den Zwischenbereich extrem schneller und langsamer Folgereaktionen bietet die Literatur Arbeitskurven an /43/, die das Strompeakverhältnis $\alpha = i_p^k/i_p^a$ mit den

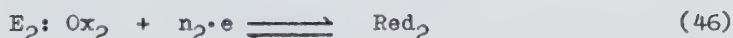
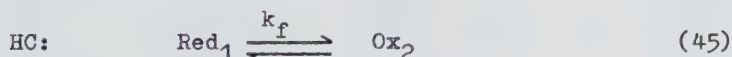
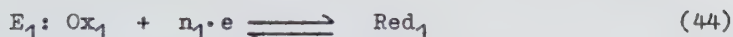
Parametern $k_f \tau$ korrelieren:

$$\tau = (E_{\text{Switch}} - E^0/v) \quad (43)$$

(E^0 = Normalpotential im CV)

τ ergibt die Zeit, die vom Normalpotential des CV bis zum Erreichen des Umkehrpotentials E_s innerhalb eines Potentialsweepes verstreicht und zusammen mit $\mathcal{R}$ experimentell bestimmbar wird. Da bei hohen (k_f/a)-Werten die Kurvenform von der des total gehemmten Ladungsdurchtrittes schwer unterscheidbar ist, empfiehlt sich eine Fallunterscheidung anhand der Peakbreite Δe_p und der entsprechenden Potentialverschiebung bei variablem v (Gl. 35 und 42). Bei gehemmter Durchtrittsreaktion ist Δe_p 60mV und mehr als 42 mV pro zehnfacher Erhöhung von v verschoben.

2b) Die zwischen zwei Ladungsdurchtrittsreaktionen eingelagerte homogene chemische Reaktion (ECE) /46,48/:



Der Depolarisator Ox_1 reagiert beim Normalpotential E_1 in einer ungehemmten Durchtrittsreaktion zu Red_1 . Red_1 reagiert in einer nachgelagerten Folgereaktion zu einem neuen Depolarisator Ox_2 weiter, der erneut beim Normalpotential E_2 in einer ungehemmten Ladungsdurchtrittsreaktion zu Red_2 abreagiert. Die eingelagerte homogene Reaktion (HC) kann sowohl reversibel ($k_f \approx k_b$) als auch irreversibel ($k_f \gg k_b$) sein. Entscheidend für die Registrierung dieses ECE-Mechanismus im CV ist die gegenseitige Lage der beiden Potentiale E_1 und E_2 . Im obigen Beispiel für eine Reduktion würde gelten:

- Liegt E_2 genügend kathodisch von E_1 ($E_2 > E_1$), so zeigt das CV zwei aufeinanderfolgende, getrennte Stufen. Das erste Signal würde in Lage und Gestalt von der eingelagerten chemischen Reaktion (HC), das zweite Signal von deren Geschwindigkeit abhängen.

- Liegt E_2 anodisch von E_1 ($E_2 < E_1$), so ist das Folgeprodukt Red_1 des ersten Ladungsdurchtrittes leichter reduzierbar als das Ausgangsteilchen und die Deutung des CV-Strompotentialverlaufes wird entsprechend kompliziert. Die Literatur befaßt sich eingehend mit der mathematischen Analyse dieser Vorgänge /46,48/ und bietet quantitative Interpretationen solcher Cyclovoltammogramme an. Im folgenden seien deshalb nur die qualitativen Ergebnisse der Cyclovoltammetrie beschrieben.

Man findet eine deutliche Abhängigkeit der Kurvenform von der Sweepgeschwindigkeit v . Gibt man dem Elektrodengleichgewicht bei E_1 zwar genügend Zeit zur Einstellung der Redoxreaktion (Gl.44), verbleibt aber mit v noch im Bereich der kinetischen Kontrolle, so resultiert ein größerer Spitzenstrom i_p als aus einem n_1 -Elektronenübergang zu erwarten wäre. Sein Betrag liegt zwischen den Werten einer unkomplizierten n_1 -Elektronenübertragung und einer (n_1+n_2) -Ladungsübertragung. Vermindert man durch Erhöhung der Sweepgeschwindigkeit den Einfluß der homogenen chemischen Folgereaktion (HC) auf die Elektrodenreaktion bei E_1 , so erniedrigt sich i_p in dem Maße wie weniger Folgeprodukt Ox_2 gebildet werden kann. Im Grenzfall erhält man das ungestörte, reversible Redoxsignal der ersten ungehemmten Durchtrittsreaktion (Gl.44). Entscheidender Vorteil der cyclovoltametrischen Analyse gegenüber anderen elektrochemischen Verfahren ist die Möglichkeit, das Redoxpaar in Gleichung (46) im Rücksweep anodisch zum ersten Ladungsdurchtritt zu registrieren und quantitativ zu beschreiben. Die Signalthöhe ist abhängig von v , dem Umkehrpotential E_s und der Reaktionsgeschwindigkeit der eingelagerten Reaktion. Mit zunehmendem v und τ werden die Stromhöhen erwartungsgemäß kleiner.

Das Signal des Redoxgleichgewichtes bei E_1 verhält sich wie für den EC-Mechanismus (vergl.S.25) bereits beschrieben. Überwiegt die homogene Folgereaktion, so erniedrigt sich entsprechend der anodische Rückpeak, um bei ansteigendem v wieder anzuwachsen. Das Peakpotential E_{p1}^k wird mit ansteigendem Spannungsvorschub kathodisch verschoben und die Peakbreite $\Delta E_{p1}^k = E_{p1}^k - E_{p2}^k$ liegt zwischen $(58/n)mV$ bei Diffusionskontrolle und $(48/n)mV$ bei kinetischer Kontrolle. Bei sehr hohen k_f -Werten reagiert Red_1 bereits in der Doppelschicht zu Ox_2 und man erhält bei E_1 ein Signal ohne Rückpeak, das einem (n_1+n_2) -Elektronenübergang und dessen Peakbreite ca. dem Wert $(48/n_1+n_2)mV$ entspricht. Das Strommaximum i_p zeigt eine v -Abhängigkeit, die einem quasireversiblen (n_1+n_2) -Ladungsdurchtritt vergleichbar wird /48/.

2.2.3. Die potentialkontrollierte coulometrische Langzeitelektrolyse (LZE) /49/

Als weiteres diagnostisches Kriterium zur Aufklärung des elektrochemischen Verhaltens der Substanzen 1a-7a wurde im Rahmen dieser Arbeit die LZE eingeführt. Während bei der Cyclovoltammetrie mit kleinen Elektroden und ruhender Lösung gearbeitet wird, werden hier große Oberflächen und aktiver Stofftransport (Konvektion) benötigt. Eine vorgegebene Menge an Depolarisator wird über längere Zeit bei streng definiertem Potential elektrochemisch umgesetzt und der Strom über die Elektrolysedauer integriert. Die so ermittelte Ladungsmenge wird molar auf den umgesetzten Depolarisator umgerechnet und das elektrochemische Äquivalent n = Ladung (Cb)/Mol bestimmt:

$$Q = \int_0^{\infty} i \, dt = nF \cdot N^0 \quad (47)$$

(Q = Ladung bei "unendlicher" Elektrolysedauer

n = Zahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen

N^0 = Zahl der eingesetzten Mole an Substanz)

Bei reversiblen Elektronendurchtritt ohne gekoppelte chemische Reaktionen erhält man zu Elektrolysebeginn einen hohen Zellstrom i_0 der mit zunehmendem elektrochemischem Umsatz des Depolarisators nach folgendem Zeitgesetz abnimmt:

$$i_t = i_0 \cdot e^{-k t} \quad (48)$$

(k = elektrolytische Zellkonstante = $D \cdot A / V \cdot \delta$)

V = Lösungsvolumen

D = Diffusionskoeffizienten des Depolarisators

A = Elektrodenoberfläche

δ = Diffusionsschichtdicke

i_0 = Initialstromstärke zur Zeit $t=0$)

Der Elektrolysestrom nimmt demzufolge exponentiell ab. Im Experiment wird nach Erreichen des asymptotischen Kurvenverlaufs die Elektrolyse beendet. Man erhält auf diesem Wege in guter Näherung die Zahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen n und im Zusammenhang mit der analytischen Produktkontrolle des Elektrolysates (z.B. Dünnschichtchromatographie) auch Aussagen über Stabilität und Art der entstandenen Produkte. Der Vergleich mit cyclovoltammetrischen Ergebnissen, sowie die Einführung eventueller Referenzsubstanzen und die Elektroanalyse des Elektrolysates nach beschriebenen Methoden kann zur Klärung der Bruttoelektrodenreaktion herangezogen werden.

2.2.4. Chronoamperometrische Bestimmung der Diffusionskoeffizienten / 50/

Die linearen Diffusionsvorgänge an einer planaren ruhenden Elektrode unter semiinfiniten Bedingungen werden durch die Fickschen Gesetze beschrieben (siehe S.7) und führen zu einer diffusionskontrollierten Elektrodenbruttoreaktion, deren Teilchenfluß an der Elektrodenoberfläche ($x=0$) die Größen des Faradayschen Stromes i bestimmt:

$$i = n \cdot F \cdot A \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0, t} = n \cdot F \cdot A \cdot D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0, t} \quad (49)$$

Die Auflösung der Differentialgleichungen unter Beachtung definierter Randwertbedingungen /16/ führt in Analogie zum Problem der Wärmeleitung zu folgender orts- und zeitabhängigen Funktion der Depolarisatorkonzentration:

$$c(x, t) = c_L \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-y^2} dy \quad (50)$$

Das Integral $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z e^{-y^2} dy = \text{erf}(Z)$ heißt "Fehlerfunktion" ("error function") der Größe Z /16/. Der Wert $\text{erf}(Z)$ hängt nur von Z ab. Den Konzentrationsgradienten an der Elektrode $(\partial c / \partial x)_{x=0}$ erhält man nach Differentiation obiger Gleichung:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{c_L}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \quad (51)$$

Einsetzen der Gleichung (51) führt schließlich zur Bestimmung des Depolarisatordiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Stromstärke und Zeit /16/:

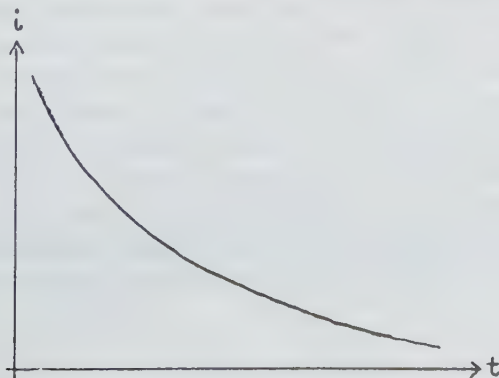
$$(\text{"Cottrell-Gleichung"}) D^{1/2} = \frac{i \cdot t^{1/2}}{n F A c_L} \quad (52)$$

Die Messungen von $i \cdot t^{1/2}$ -Kurven bei konstantem Potential werden chronoamperometrische Methoden genannt und in der Literatur ausführlich beschrieben /16/.

Abb.6 zeigt den einfachsten Fall einer Strom-Zeit-Kurve.

Abb.6:

i - t -Kurve



Exakte Studien der linearen Diffusion an Festkörperelektroden wurden zuerst von Laitinen und Kolthoff /51/ durchgeführt. Die sehr genauen Messungen von Diffusionskonstanten gelang Stackelberg et alia /52/ mittels abgeschirmter Elektroden. Die $it^{1/2}$ -Konstanz konnte jedoch exakt nur über kurze Elektrolysezeiten gemessen werden. Bard zeigte daraufhin /54/, daß bei nicht abgeschirmten Elektroden während dem chronoamperometrischen Experiment deutliche Abweichungen von der linearen Diffusion zu verzeichnen sind. Lingane untersuchte planare, unabgeschirmte Diskelektroden /53/ sowohl für chronoamperometrische wie chronopotentiometrische Bedingungen und fand eine korrigierte Gleichung folgender Form:

$$i_t = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot b}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} \left[1 + a \left(\frac{D \cdot t}{r^2} \right)^{1/2} \right] \quad (53)$$

(r = Radius der Diskelektrode, t = Meßdauer)

Die Konstante a bewegt sich im Größenbereich $a = 2,12 \pm 0,11$ und kann nach Extrapolation der Gleichung (53) für $t \rightarrow 0$ experimentell bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Diffusionskoeffizienten der Verbindungen 1a-7a zuerst nach der Methode von Lingane untersucht. Es ergaben sich auch nach Einführung der Korrekturfaktoren in Gleichung (53) noch Abweichungen vom linearen Kurvenverlauf. Dies wird auf die vergleichsweise hohen D -Werte und langen Meßzeiten zurückgeführt. Unter diesen Bedingungen werden die elektrochemischen Prozesse an der stationären Diskelektrode auch durch das erweiterte Modell der eindimensionalen, linearen Diffusion nach Lingane unzureichend beschrieben. Diese Abweichungen der experimentellen Daten von der idealen "Cottrell-Gleichung" bzw. der Lingane-Beziehung resultieren daraus, daß der Massentransport zur Elektrode nicht allein von der Diffusion senkrecht zur Elektrode bestimmt wird, sondern daß die radiale Diffusionskomponente, insbesondere bei kleinen Elektroden, einen deutlichen Einfluß ausübt. Wegen der komplizierten Anfangs- und Randbedingungen sind analytische

Lösungen nur in den einfachsten Fällen verfügbar. Es lag deshalb nahe, zur mathematischen Darstellung des zweidimensionalen Diffusionsprozesses das von Feldberg beschriebene Verfahren der digitalen Simulation anzuwenden, das auf dem Konzept der sogenannten "endlichen Differenzenmethode" beruht /50/. Hierbei wird der Raum in eine endliche Anzahl von Volumenelementen unterteilt und die Momentankonzentration in der Mitte eines jeden Volumenelementes aus der Differenz von Zu- und Abfluß der Teilchen in der Zeiteinheit bestimmt. Man kann auf diesem Weg die Diffusionsgleichung numerisch lösen /50/. Am hiesigen Institut /50/ wurde ein zweidimensionales Simulationsmodell für die Scheibenelektrode entwickelt und die Randbedingungen optimiert. In Abb.7 sind die erzielten Verbesserungen dem alten expliziten Verfahren gegenübergestellt und für das chronoamperometrische Experiment dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und der Modellrechnung erweisen sich als ausgezeichnet.

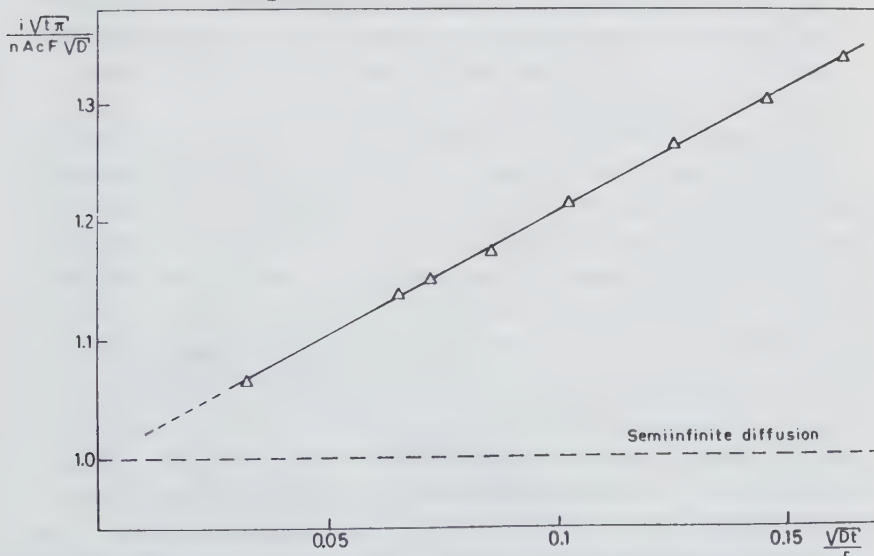
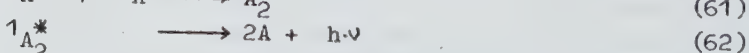
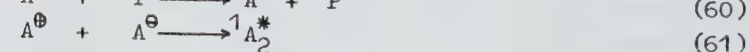
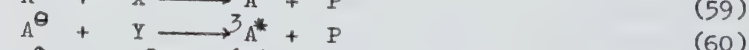
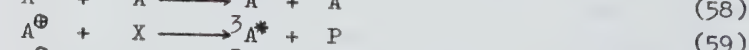
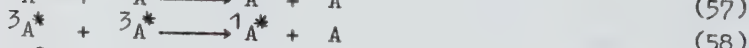
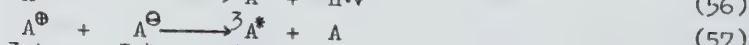
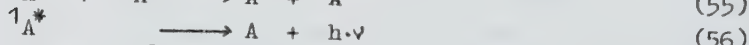
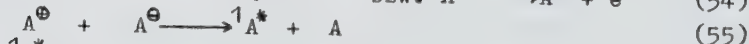
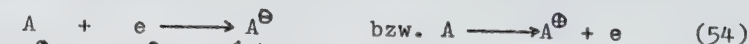


Abb.7: Plot von experimentellen und berechneten i - t -Kurven, Ordinate: zur Cottrell-Gleichung normierter Strom, Abszisse: experimenteller Korrekturterm, Δ = experimentelle Meßwerte, — Ergebnis der digitalen Simulation

Man erhält auf diesem Wege Arbeitskurven /50/, die es erlauben, die Diffusionskoeffizienten nicht wie bei Lingane auf den Zeitpunkt $t \rightarrow 0$ zu extrapolieren, sondern bei experimentell günstigen Meßzeiten die linearisierten chronoamperometrischen Kurven anhand der Simulationsergebnisse zu intrapolieren.

2.3. Gegenüberstellung der elektrochemischen und spektroskopischen Phänomene:

Zieht man nach Analyse der Bruttoelektrodenreaktion mittels aufgeführter elektrochemischer Meßmethoden alle Prozesse, die zu einer elektrochemischen Lumineszenz beitragen können, in Betracht, so lassen sich folgende Reaktionsteilschritte sowohl an den Elektroden wie auch in der homogenen Lösung diskutieren /14/:



Die Reaktionsgleichung (54) entspricht der reduktiven bzw. oxydativen Generierung des Radikalanions-bzw. kations an der Elektrode. Anschließend können die Radikationen einerseits unter Bildung eines angeregten Singulett-bzw. Triplettzustandes $1A^*$ bzw. $3A^*$ rekombinieren (Gl.55,57), andererseits auch durch Reaktion mit einem vorhandenen Elektronendonator- bzw. akzeptor den Triplettzustand $3A^*$ erreichen (Gl.59,60). Auch ist sowohl eine Annihilationsreaktion der beiden Radikationen $A^{\oplus}$ und $A^{\ominus}$ unter Bildung eines sogenannten "Excimers" $1A_2^*$ (Gl.61)

wie auch die Annihilation zweier Triplettzustände zum angeregten Singulettzustand $^1A^*$ (Gl.58) denkbar /14/. Die daraus resultierenden Teilchen im ersten angeregten Zustand $^1A^*$ bzw. $^1A_2^*$ stabilisieren sich unter geeigneten Bedingungen durch Aussendung von Licht (Gl.56 und 62). Abb.8 verdeutlicht die Energieverhältnisse der diskutierten Reaktionswege anhand eines vereinfachten Termschemas:

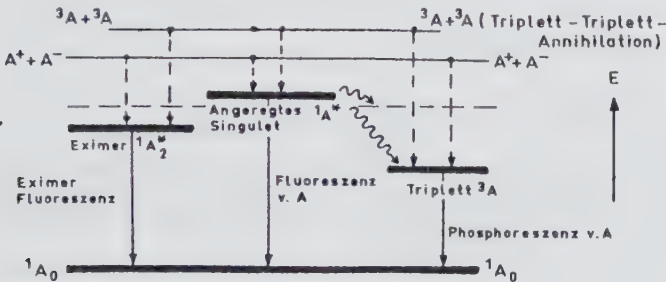


Abb.8 : Termschema zur Elektrochemilumineszenz

(Die Fluoreszenz- und Phosphoreszenzübergänge sind mittels durchgezogener Pfeile gekennzeichnet).

Über die theoretischen Grundlagen sowie spektroskopischen Analysenmethoden der Wechselbeziehung von Licht und Materie, insbesondere der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen angeregter Moleküle in Lösung, informiere man sich in diesem Zusammenhang in den Lehrbüchern der physikalischen Chemie /8 /. Bei der elektrochemischen Erzeugung von Radikationen müssen im einzelnen für die Teilreaktionen folgende freie Energiebeiträge zugeführt werden:

$$\Delta G_1^0 = -E_{\text{Red}}^0 \cdot n \cdot F \quad (\text{Reduktion}) \quad (63)$$

$$\Delta G_2^0 = -E_{\text{Ox}}^0 \cdot n \cdot F \quad (\text{Oxydation}) \quad (64)$$

Daraus ergibt sich für die Rekombination der Radikationen (Gl.55,57,61) ein Gewinn an freier Enthalpie:

$$\Delta G^{\circ} = n \cdot F \cdot (E_{\text{Red}}^{\circ} - E_{\text{Ox}}^{\circ}) \quad (65)$$

(n = Zahl der pro Molekül übertragenen Elektronen,
 E_{Red}° bzw. E_{Ox}° = Normalpotentiale der Reduktion bzw.
 Oxydation)

Unter der Annahme, daß die Normalpotentiale mit den entsprechenden Halbstufenpotentialen gleichgesetzt werden können gilt näherungsweise:

$$\Delta G^{\circ} = n \cdot F \cdot (E_{1/2}^{\circ} - E_{1/2}^{\circ}) = n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} \quad (66)$$

Geht man zur Berechnung der Reaktionsenthalpie ΔH° der Radikationenbildung mittels der gemessenen Halbstufenpotentiale über, so ergibt sich:

$$\Delta H^{\circ} = n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2} + T \Delta S^{\circ} \quad (67)$$

Für $n = 1$ und unter Berücksichtigung einiger Vereinfachungen beträgt obiger Entropieterm ca. 0,2 eV. Somit wird die elektrochemische Reaktionsenthalpie ein Maß für das "Energieangebot" an die diskutierten Reaktionswege (Gl.55,57) zur Bildung der lumineszenzaktiven Spezies. Hierbei ist zu beachten, daß der Betrag der freien Reaktionsenthalpie der Bildungsreaktion des Teilchens $^1A^*$ aus $A^{\oplus}$ und $A^{\ominus}$ gegenüber dem Betrag der freien Reaktionsenthalpie der Folgereaktion $^1A^* \longrightarrow A + h\nu$ vernachlässigbar klein angenommen wird. Unter diesen Vereinfachungen muß ΔH° mindestens den Energiebedarf decken, der dem freiwerdenden Energiebetrag bei der nachfolgenden Fluoreszenz entspricht. Setzt man in erster Näherung ΔH° mit der Energie der Lichtabsorption $E = h\nu$ der langwelligen Bande, bzw. bei bekanntem Fluoreszenzspektrum derjenigen der Fluoreszenzemission gleich, so lassen sich aus spektroskopischen Befunden die $\Delta E_{1/2}^{\circ}$ -Werte ermitteln/64/

$$\Delta H^{\circ} = e \cdot \Delta E_{1/2}^{\circ} + 0,2 \text{ (eV)} \quad (68)$$

$$\Delta H^{\circ} = n \cdot F \cdot \Delta E_{1/2}^{\circ} + 1,93 \cdot 10^3 \text{ (Joule/Mol)}$$

Angenommen wird hierbei, daß die Radikationenrekombination allein zu einem Teilchen im angeregten Singlettzustand führt (Gl.55). Mechanismen bei denen Tripletzustände gebildet werden, bleiben wegen ihres spekulativen Charakters außer Betracht.

3. Experimente und ihre Ergebnisse

3.1. Experimentelle Voraussetzungen

3.1.1. Allgemeines

Nach dem bisherigen Kenntnisstand beruht der ECL-Mechanismus auf der Rekombination elektrochemisch erzeugter Radikationen, wobei die auftretende Lumineszenz durch Elektronenübertragungsreaktionen ausgelöst wird. Elektrische Energie wird somit durch elektrochemische und chemische Prozesse in Lichtenergie umgewandelt. Wenn diese Vorstellungen zutreffen, müssen zur erfolgreichen Durchführung von ECL-Experimenten eine Reihe von Voraussetzungen und Bedingungen erfüllt sein, die sich sowohl auf das lumineszierende System wie auch auf das gesamte Reaktionsmedium beziehen. Im einzelnen erscheinen folgende Punkte bedeutsam /4 /:

1. Elektrochemische Voraussetzungen: Die untersuchten Moleküle müssen elektroaktiv sein, d.h. sie müssen im elektrochemisch zugänglichen Potentialbereich des Lösungsmittels und des Leitelektrolyten oxydiert und reduziert werden können.

2. Die Lebensdauer der anodisch und kathodisch erzeugten Radikationen muß wesentlich größer sein als die Diffusionszeiten der beiden Depolarisatoren von der Elektrodenoberfläche in die Elektrolytlösung. Die Stabilität solcher Teilchen wird durch verschiedene Faktoren beeinflusst. Abgesehen vom Solvationseffekt des Lösungsmittels können Verunreinigungen, die elektrophil mit Anionen bzw. nukleophil mit Kationen ab reagieren, die ECL-Ausbeuten drastisch senken.

3. Die durch den elektrochemischen Prozeß freigesetzte Energie muß ausreichen, den Energiebedarf für die Lichtemission zu decken.

4. Hohe ECL-Ausbeuten sind nur dann möglich, wenn der chemisch erzeugte Anregungszustand seine Energie in Form von Lichtquanten abführt und nicht strahlungslos desaktiviert wird. Die strahlungslose Desaktivierung wird vor allem durch Sauerstoffspuren und paramagnetische Ionen begünstigt /8/. Wie man sieht, kann das Elektrochemilumineszenzverhalten, abgesehen von molekülspezifischen Parametern, auch durch eine Anzahl äußerer Faktoren, die im wesentlichen auf intermolekularen Wechselwirkungen beruhen, in unkontrollierbarer Weise beeinflusst werden. Um reproduzierbare Meßdaten zu erhalten, müssen deshalb Verunreinigungen quantitativ aus den Probelösungen entfernt werden. Weiterhin kommt der richtigen Wahl des Lösungsmittels und des Leitelektrolyten eine entscheidende Bedeutung zu. Da wichtige Details eines ECL-Mechanismus erst an Hand von elektrochemischen Messungen geklärt werden können, müssen für sämtliche diesbezüglichen Experimente standardisierte Bedingungen eingehalten werden. Die für die Auswahl des Lösungsmittels und Leitelektrolyten wesentlichen Gesichtspunkte wurden kurz angedeutet. Das beteiligte Elektrolytsystem muß anodisch und kathodisch innerhalb eines breiten Potentialbereiches elektroinaktiv sein, so daß auch schwer oxydierbare bzw. reduzierbare Depolarisatoren untersucht werden können. Die entstehenden Radikale dürfen mit dem Lösungsmittel keine Reaktionen eingehen, vor allem bei dem empfindlichen Kationenradikalen sollte das Reaktionsmedium durch Solvatationseffekte stabilisierend wirken. Für optische Messungen ist es außerdem wünschenswert, daß das "UV-Fenster" des Elektrolytsystems auch im kurzwelligen Bereich offen ist. Diese Eigenschaften besitzen einige aprotische organische Lösungsmittel, die im zunehmenden Maß für elektrochemische Messungen eingesetzt werden /56/. Literaturangaben zufolge /4/ ist Acetonitril gut für ECL-Experimente geeignet. Die Grenze des zugänglichen Meßbereiches dieses Lösungsmittels mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAPF_6) als Leitelektrolyten liegt nach sorgfältiger Probenvorbereitung, wie sie im Rahmen dieser Arbeit entwikk-

kelt worden ist, bei -2,9 V und +3,6 V. Da sich Propionitril in Viskosität und spektroskopischem Verhalten von Acetonitril innerhalb des Meßbereiches kaum unterscheidet, wurde es für die elektro- und photochemischen Experimente ebenfalls eingesetzt. Für die elektrochemischen Messungen schien Propionitril als hydrophoberes Lösungsmittel zur Entfernung der Restspuren von H_2O besser geeignet. Wo es wichtig erschien, wurden die Meßergebnisse für beide Lösungsmittel tabellarisch festgehalten. Außer einer geringfügigen Potentialverschiebung der BZE konnte jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit kein Unterschied im elektrochemischen Verhalten verzeichnet werden. Das spektroskopische Verhalten der gelösten Testsubstanzen 1a-7a blieb von der Wahl dieser Lösungsmittel unbeeinflusst.

3.1.2. Probenvorbereitung

Es versteht sich, daß die hohen Ansprüche einer erfolgreichen Elektrochemilumineszenzmessung die Entwicklung einer zuverlässigen Reinigungs- und Manipulationstechnik für Lösungsmittel und Leitelektrolyten unumgänglich machen und die erzielte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als Maß für den Reinheitsgrad aprotischer Lösungsmittel ganz allgemein angesehen werden darf. Der hier vorgeschlagene Weg soll deshalb zu einer Methode führen, wie aprotische Lösungsmittel für beliebiges chemisches Arbeiten optimal gereinigt und frei von atmosphärischer Kontamination leicht manipulierbar bereitgestellt werden können. Durch spezielle, an diesem Institut erarbeitete Reinigungsvorschriften /58/ konnte die Summe der Verunreinigungen in Acetonitril und Propionitril von etwa 10^{-4} Mol/l auf nahezu 10^{-7} Mol/l gesenkt werden. Auf die experimentelle Nachreinigung zur Beseitigung von H_2O und Probenvorbereitung sei im folgenden ausführlich eingegangen:

Zur Entwässerung des Lösungsmittels wurde erstmals basisches Al_2O_3 (Woelm N-Super I) benutzt und damit sowohl der H_2O -Ge-

halt bisunter 10^{-7} Mol/l vermindert und gleichzeitig die Bildung verunreinigender Polymerisationsprodukte, wie sie bei herkömmlichem neutralem und saurem Al_2O_3 beobachtet wurden, unterbunden (siehe exp. Teil). Die Reinheit wurde elektrochemisch durch Messung der Grundströme bis -2,9 V und +3,6 V nach jeder Zellenfüllung geprüft. UV-spektroskopisch ergab ultrareines Acetonitril bzw. Propionitril in einer 1 cm -Küvette bei $50\,000\text{ cm}^{-1}$ (gemessen gegen Luft) keine Absorption. Die gereinigten Lösungsmittel lagerten nach sorgfältiger Destillation unter Inertgas bis zu ihrer Verwendung in vakuumdichten Vorratsgefäßen. Diese waren so konstruiert, daß sie direkt an eine spezielle Glasapparatur angeschlossen werden konnten, welche sämtliche Umfülloperationen im Hochvakuum bzw. unter Inertgasatmosphäre erlaubte. Ziel dieser Vorrichtung (siehe Abb. 9a) war die Präparation der definierten Leitelektrolytlösung, deren quantitative Abfüllung in die Meßzelle und in die festverbundene Bezugsselektrode (BZE) sowie die weitere Aufbewahrung der Vorratslösungen unter maximalem H_2O - bzw. O_2 -Ausschluß. Um die Prozedur nicht vor jeder Zelleinfüllung zu wiederholen, wurde die Apparatur jeweils mit einem 300-ml Vorratsgefäß (F, K) für den Leitelektrolyten und das reine Lösungsmittel versehen. Das in den Vorratsgefäßen befindliche Lösungsmittel (LM) wurde nach völliger Entgasung und Ausheizung der Glasteile bei ca. $90^\circ C$ unter Hochvakuum über die Anschlüsse (B) (siehe Abb. 9a) zunächst eingefroren und während des Auftauens entgast und anschließend im HV in den eingeschmolzenen Rundkolben (D) destilliert. Die Apparatur wurde dann über den linken Hahn (A_1) bei geschlossenem Hahn (C) einseitig mit hochgereinigtem N_2 belüftet, bis das Lösungsmittel durch Überdruck in das graduierte Vorratsgefäß (F) gelangte. Gleichzeitig konnte bei geschlossenen Hähnen (C) und (G) die Meßzelle mit BZE am Bürettenansatz sowie das im Vorratsgefäß (L) befindliche Leitsalz ausgeheizt werden. Danach wurde Hahn (G) geöffnet und Hahn (H) geschlossen. Dann wurde (K) bis zur Markierung (300 ml) mit Lösungsmittel geflutet. Die Durchmischung erfolgte bei geschlossenem Hahn (J)

über Magnetrührer (L_1). Die fertige Leitelektrolytlösung konnte danach bei geschlossenen Hähnen (MZ), (HZ) und (V) über die Zelle in die fest verbundene BZE befördert werden, welche nach Druckausgleich über Hahn (MZ) vakuumdicht abgetrennt wurde. Überschüssiger Leitelektrolyt wurde bei geringem Überdruck bei Hahn (JZ) abgelassen. Vor jeder Messung wurde zuerst nach beschriebenem Verfahren ein Teil der Zelle und beide durch Fritten abgetrennten Elektrodenräume (FZ) und (GZ) bis zur Marke aufgefüllt. Das verbleibende Restvolumen wurde zur Einschwemmung der über (R) eingeschleusten und zuvor unter HV ausgeheizten Substanz benutzt. Die Füllung erfolgte bis Marke (m) 20ml um eine definierte Konzentration des Depolarisators zu gewährleisten. Nach Öffnen des Hahnes (HZ) und austariertem Druckausgleich über allen Menisken sowie Schließung des Hahnes (KZ) war die Zelle betriebsbereit. Nach Messung wurde bei geschlossenem Hahn (KZ) unter leichtem N_2 -Überdruck zuerst aus den Elektrodenräumen bei geöffnetem Hahn (JZ) dann nach Öffnen von (HZ) das gesamte Meßvolumen über (JZ) entleert und nach beschriebener Reihenfolge mit reinem Lösungsmittel aus Vorratsgefäß (F) mehrmals gespült. Die BZE selbst blieb einmal gefüllt (s.o.) unverändert betriebsbereit und sicherte für alle Messungen ein konstantes Bezugspotential. Die so entwickelte Technik zur Handhabung hochreiner aprotischer Lösungsmittel wurde für die experimentelle Anwendung weitgehend standardisiert. Es ist gelungen Acetonitril und Propionitril mit gleichem Reinheitsgrad aufzubereiten und sowohl den photophysikalischen wie auch elektrochemischen Messungen zuzuführen.

Zur Verdeutlichung einiger physikalischer Eigenschaften von hochgereinigten aliphatischen Nitrilen sind die beim Acetonitril erzielten Ergebnisse in Abbildung 10 und 11 dargestellt. Wie man in Abb. 10 erkennt, besitzt das aufbereitete Lösungsmittel bis etwa $50\,000\text{ cm}^{-1}$ eine Extinktion mit dem Wert 0,0 (1-cm Küvette gegen H_2O). Für kommerziell erhältliches spektroskopisch reines Acetonitril wird in der Regel bei $50\,000\text{ cm}^{-1}$ ein Extinktionswert von 0,3 garantiert.

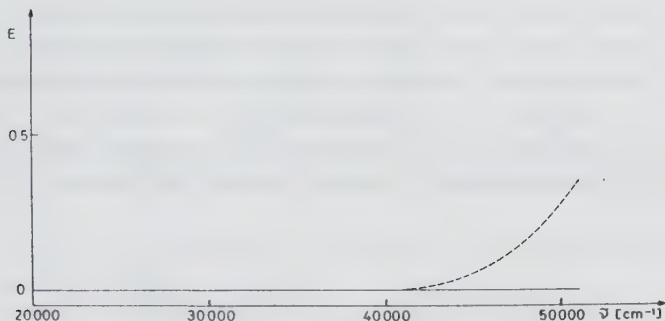


Abb.10: Absorption von hochreinem Acetonitril (1cm-Küvette gegen H_2O), gestrichelte Linie = kommerzielles spektralreines Acetonitril.

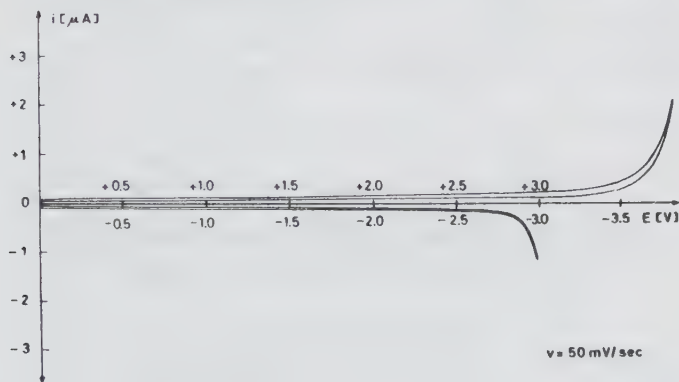


Abb.11: Leervoltammogramm von Propionitril (E vs. Ag/Ag^+), Grundelektrolyt 0,1 m TBAPF₆, Arbeitselektrode: Pt

Der elektrochemisch zugängliche Meßbereich an der Platinelektrode reicht bei Verwendung von TBAPF₆ als Grundelektrolyt von - 2,9 Volt bis +3,6 Volt. Bereits geringste Wasserspuren verengen das Fenster auf -2,2 Volt und +2,8 Volt. Die außerordentliche Steigerung der Stabilität von Radikalkationen und Dikationen in hochreinem Acetonitril wird durch das Cyclovoltammogramm von Thianthren belegt (Abb.12). Beide Oxydationsstufen des Thianthrens sind in der langsamen CV-Zeitskala (50 mV/sec) stabil. Das durch potentialkontrollierte

Elektrolyse erzeugte Radikalkation ist monatelang haltbar und läßt sich nahezu verlustfrei wiederum zum Neutralteilchen reduzieren. Die gereinigten Lösungsmittel können über längere Zeit direkt in der Apparatur unter einer Inertgasatmosphäre gelagert werden, ohne daß sich die spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften verändern.

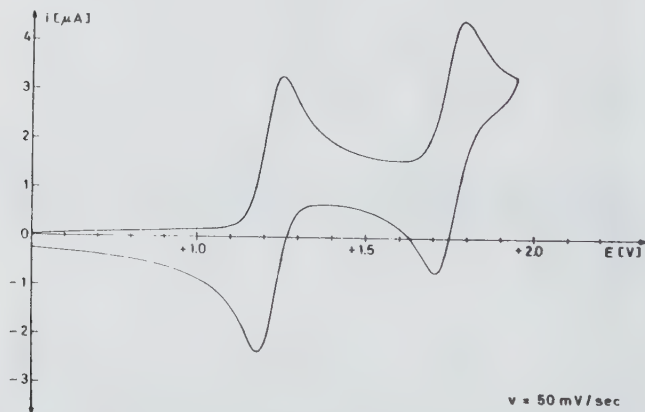


Abb.12: Cyclovoltammogramm von Thianthren in Acetonitril (0,1 m TBAPF₆), Pt-Elektrode (E vs. Ag/Ag⁺).

3.2. Ergebnisse der elektrochemischen Messungen und ihre Interpretation

3.2.1. Nomenklatur der elektrochemischen Experimente

Im folgenden seien die im Rahmen der elektrochemischen Untersuchungen aufgeführten Symbole und Abkürzungen wiedergegeben:

- s = Steigung der logarithmischen Analyse nach Toměs, [mV]
- n = Zahl der umgesetzten Ladungsäquivalente in [Faraday/Mol] bei der potentialkontrollierten Langzeitelektrolyse (LZE)
- $E_{1/2}^k$ = kathodisches Halbstufenpotential der DC-Voltammetrie, [V]
- $E_{1/2}^a$ = anodisches Halbstufenpotential der DC-Voltammetrie, [V]
- v = Spannungsvorschubgeschwindigkeit, [mV/sec]
- i_p^k = kathodischer Spitzenstrom im Cyclovoltammogramm (CV), [μ A]
- i_p^a = anodischer Spitzenstrom im Cyclovoltammogramm (CV), [μ A]
- ΔE_e^k = kathodisches Potential der LZE, [V]
- E_e^a = anodisches Potential der LZE, [V]
- E_p^k = kathodisches Spitzenpotential, [V]
- E_p^a = anodisches Spitzenpotential, [V]
- $E_p^{k/a}$ = Peakabstand der kathodischen bzw. anodischen Spitzenpotentiale, [mV]
- $E_{p/2}^k$ = Potential des halben kathodischen Spitzenstroms, [V]
- $E_{p/2}^a$ = Potential des halben anodischen Spitzenstroms, [V]
- ${}^0E_{1/2}^k$ = theoretisches kathodisches Normalstufenpotential CV, [V]
- ${}^0E_{1/2}^a$ = theoretisches anodisches Normalstufenpotential CV, [V]
- Δe_p^k = kathodische Peakbreite im CV, [mV]
- Δe_p^a = anodische Peakbreite im CV, [mV]
- α = Peakstromverhältnis aus Rück- und Hinsweep (CV)
- k_s = heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante (CV), [cm/sec]
- k_f = Geschwindigkeitskonstante der homogenen gekoppelten chemischen Reaktion, [1/sec]

3.2.2. 9-Cyanoanthracen (1a)

In Abb.13 ist das CV von 1a im reduktiven Bereich von -0,005 V bis - 1,815 V wiedergegeben. In der Reihe der zu untersuchenden Cyanoanthracene spielt die Verbindung 1a eine entscheidende Rolle als elektrochemisch erzeugtes Zwischenprodukt. Auch finden sich in der Literatur bereits Hinweise /59/, die das elektrochemische Verhalten von 1a im Reduktionsbereich als relativ kompliziert beschreiben und einen komplexen Reaktionsmechanismus zugrunde legen. In Abb.13 findet sich neben dem kathodischen Stromspitzenpotential $E_p^k = - 1,45$ V das Signal $E_p^a = -1,38$ V, das die Rückoxydation zum Neutralteilchen andeutet ($v=25$ mV/sec). Das Peakstromverhältnis α hängt merklich vom Spannungsvorschub ab. Es erreicht bei kleinen v -Werten fast den idealen Ausdruck $\alpha=1$, um bei erhöhter Geschwindigkeit von $v = 50$ mV/sec bis $v = 500$ mV/sec auf den Wert $\alpha = 0,35$ abzusinken. Gleichzeitig beobachtet man neben einer geringfügigen Abnahme der Stromfunktion und kathod. Verschiebung des ersten reduktiven Strompeaks bei $E_p^k = -1,45$ V (Tab.2) bei $E_p^a = -0,775$ V ein schwach ansteigendes breites anodisches Signal, das bei Erniedrigung von $v = 500$ mV/sec auf $v = 50$ mV/sec wieder auf den Wert $i_p^a \rightarrow 0$ absinkt. Entsprechend steigt die anodische Rückpeakhöhe bei $E_p^a = -1,38$ V auf ihren Ausgangswert. Diese Beobachtung stimmt mit früheren Ergebnissen überein /59/. Auch hier läßt sich das cyclovoltammetrische Verhalten von 1a nicht allein durch einen EC-Mechanismus erklären. Vielmehr zeigt und führt das Experiment zu der Annahme, daß die primäre Folgereaktion des generierten Monoanions von 1a sehr schnell verläuft (1a $\xrightleftharpoons[k]{\cdot\cdot} \underline{1b} \xrightarrow{\quad} \underline{1b'}$) und sich das thermodynamische Gleichgewicht erst nach geraumer Zeit auf die Seite der Ausgangsverbindung 1b einstellt. Demnach wäre die Bildung des Folgeproduktes 1b' kinetisch kontrolliert, das Monoanion 1b jedoch das thermodynamisch stabilere Endprodukt. Bei relativ hohen Sweepgeschwindigkeiten beobachtet man bei $E_p^a = -0,775$ V das kinetisch kontrollierte Folgeprodukt 1b, dessen Konzentration im Verlauf langsamer Vorschubgeschwindigkeiten unter die

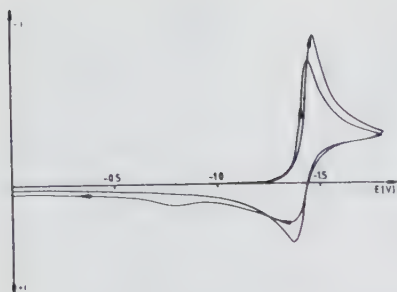


Abb.13: CV der Verbindung (1a) in Propionitril, $c = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$, zwischen $-0,005 \text{ V}$ und $-1,815 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV/sec}$ bzw. $v = 1000 \text{ mV/sec}$

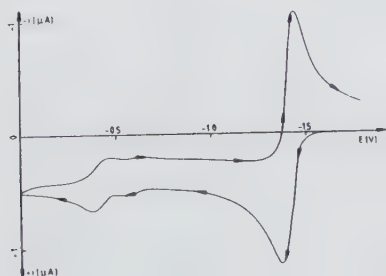


Abb.14: CV der Verbindung (1a) nach potentialkontrollierter LZE bei $-1,8 \text{ V}$, Einwaage: 320 mg/20ml , zwischen $-1,801 \text{ V}$ und $-0,005 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV/sec}$

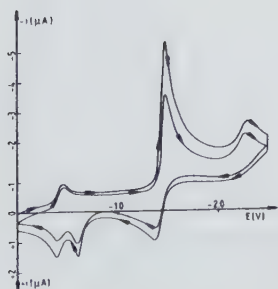


Abb.15: CV der Verbindung (1a) in Propionitril, $c = 5,9 \text{ Mol/l}$, zwischen $-0,005 \text{ V}$ und $-2,5 \text{ V}$, $v = 150 \text{ mV/sec}$ bzw. $v = 500 \text{ mV/sec}$

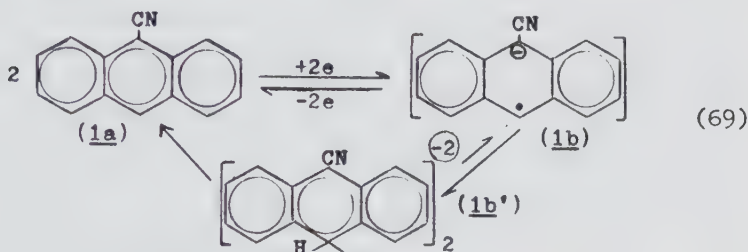
Tab. 2

v [mV/sec]	5	15	25	30	40	50	200	500
E_p^k [V]	-1,4500	-1,4500	-1,4500	-1,4542	-1,4546	-1,4550	-1,4650	-1,4700
E_p^a [V]	-1,3825	-1,3820	-1,3800	-1,3790	-1,3700	-1,3700	-1,3690	-1,3625
ΔE_p [mV]	67,5	68,0	70,0	75,2	84,6	85,0	96,0	107,5
i_p^k [μ A]	1,35	2,22	2,32	3,00	3,40	3,76	5,30	12,20
i_p^a [μ A]	1,32	2,11	2,37	2,46	2,72	2,78	3,18	4,27
α	0,98	0,95	0,84	0,82	0,80	0,74	0,60	0,35

elektrochemische Parameter für $v=150\text{mV/sec}$

E_p^k [v]	$E_{1/2}^k$ [v]	$E_{1/2}^k$ [v]	$E_{p/2}^k$ [v]	$E_{p/2}^k$ [v]	ΔE_p^a [mv]	k_s $\frac{cm}{sec}$	k_f [sec]	ΔE_p [mv]	$E_{1/2}^k$ [v]
-1,450	-1,422	-1,415	-1,401	/	49	$2,2 \cdot 10^3$	/	68,0	-1,42

cyclovoltammetrische Nachweisgrenze absinkt. Entsprechend erhöht sich der Strompeak bei $E_p^a = -1,38 \text{ V}$ für die ungestörte Rückoxydation des Monoanion 1b zum Neutralteilchen 1a. Unter der Annahme einer nachgelagerten Dimerisierung von 1b /59/ wird die Einstellung des Gleichgewichtes über die Dissoziation der Dihydrodianionen 1b' kinetisch kontrolliert:



Bei kleinen v -Werten ($v < 50 \text{ mV/sec}$) wird der Gleichgewichtszustand nahezu erreicht, während bei hohen Sweepgeschwindigkeiten ($v > 50 \text{ mV/sec}$) die Dissoziation zu langsam verläuft, um die thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen ($c_{1b} \gg c_{1b'}$) zu erreichen. Die resultierende Elektrodenreaktion verläuft in diesem Falle nach einem ECEC-Mechanismus und verändert charakteristisch den CV-Kurvenverlauf /46/. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^k = -1,8 \text{ V}$ liefert ein tiefblau gefärbtes Elektrolysat, dessen CV in Abb.14 wiedergegeben ist. Das erzeugte Radikalanion 1b liegt gemäß der thermodynamischen Gleichgewichtseinstellung in hohem Konzentrationsüberschuß gegenüber seinem Dimer 1b' vor. Da die gesamte Einwaage von 1a (10^{-3} Mol/l) während dem Langzeitexperiment zum Monoanionradikal 1b abreagieren kann, liegt das Dimer 1b' auch bei langsamem Sweep oberhalb der Nachweis-konzentration des CV und man erhält bei $E_p^a = -0,775 \text{ V}$ trotz thermodynamischer Kontrolle des Systems für $v=25 \text{ mV/sec}$ ein schwaches anodisches Signal. Neben den genannten Strom-peaks sind, der Elektrolysedauer und der Lage des Elektrolysepotentials entsprechend, zwei weitere Signale bei $E_p^a = -0,4 \text{ V}$

und $E_p^a = -0,6$ V deutlich ausgeprägt. Sie sind vermutlich Folge einer langsamen Protonierung des Monoanionradikals 1b zum metastabilen 9. Monohydroradikal 1d' bzw. 10. Monohydroradikal 1e'. Die protonierte Spezies 1d' und 1e' bzw. ihre reduzierte Form 1d und 1e ergeben im CV auf Grund von Substituenteneffekten zwei deutlich unterscheidbare Signale (Abb. 14). Der Literatur zufolge /63/ wäre ausschließlich die Bildung des Dihydroanthracens zu erwarten, da die zweite Protonenübertragung normalerweise energetisch begünstigt ist. Im vorliegenden Fall bewirkt jedoch der elektronenziehende Substituent von 1a eine Herabsetzung der "Basizität" von 1d, so daß im CV die Redoxreaktionen beider Protonenfolgeprodukte des Monoanionradikals 1b zu beobachten sind. Die Protonen werden hierbei entweder dem Leitelektrolyten oder dem Lösungsmittel selbst entzogen /62/. Die Beteiligung von H_2O als Protonenquelle kann wegen der sorgfältigen Probenvorbereitung (siehe S. 37) ausgeschlossen werden. Wird der Sweepbereich über $-1,8$ V bis $-2,5$ V ausgedehnt (Abb. 15), so beobachtet man bei $E_p^k = -2,28$ V im Hinsweep einen zweiten Reduktionspeak ohne entsprechendes anodisches Rücksignal. Die Stromhöhen beider Stufen der Protonierungsprodukte 1d und 1e sind jetzt deutlich angewachsen. Bemerkenswerterweise entspricht das anodische Signal bei $E_p^a = -0,4$ V im Multiplesweepexperiment einem reversiblen Einelektronenübergang mit dazugehörigen kathodischem Rücksignal bei $E_p^k = -0,465$ V, wohingegen der entsprechende kathodische Rückpeak für das anodische Signal bei $E_p^a = -0,6$ V auch bei maximaler Vorschubgeschwindigkeit $v = 500$ mV/sec ausbleibt. Bei einer Lage des Umkehrpotentials hinter dem zweiten Reduktionspeak $E_p^k = -2,28$ V werden demnach die Folgeprodukte 1d und 1e direkt in größerer Konzentration aus dem Dianion 1c gebildet. Protoniert wird in jedem Fall bevorzugt das Dicarbanion von 1a, was auch mit dem sog. "Hoytink-mechanismus" /64/ vereinbar ist. Hiernach sind Dicarbanionen aromatischer Kohlenwasserstoffe wesentlich leichter zu protonieren als die entsprechenden Radikalmonoanionen /65/.

Auch die Lage der anodischen Signale der Protonierungsprodukte von 1c anodisch vom Reduktionspotential der Ausgangsverbindung 1a (siehe Abb.15) läßt sich nach Hoytink mühelos erklären /64/: Die Protonierung eines Kohlenwasserstoffes entfernt ein C-Atom aus dem konjugierten System. Deshalb ergibt sich nach dem vereinfachten HMO-Diagramm (Abb.16) aus dem antibindenden, einfachbesetzten $\bar{\pi}$ -Orbital des Radikalanions ein nichtbindendes, einfachbesetztes $\bar{\pi}$ -Orbital. Nach Aufnahme eines weiteren Elektrons kann nach der HMO- $E_{1/2}$ -Korrelation /66/ vorausgesagt werden, daß das Oxydationspotential der protonierten Carbanionen immer anodischer liegt als das Redoxpotential des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes. Es ist deshalb naheliegend, die Signale bei $E_p^a = -0,4$ V und $E_p^k = -0,465$ V bzw. bei $E_p^a = -0,6$ V den Redoxgleichgewichten von 1e bzw. 1d zuzuordnen.

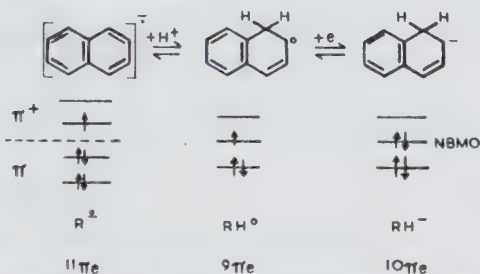


Abb.16 : HMO-Diagramm für die Protonierung aromatischer Anionradikale (Naphthalin)

Abb.17 zeigt das CV von 1a zwischen $-0,005$ V und $-2,6$ V nach 6 Std. potentialkontrollierter Langzeitelektrolyse bei $E_e^k = -2,5$ V. Das elektrochemische Äquivalent beträgt $n=1,88$ F/Mol. Neben den nur noch schwach ausgeprägten Signalen der Ausgangssubstanz 1a bei $E_p^k = -2,28$ V, $E_p^k = -1,45$ V und $E_p^a = -1,38$ V überwiegen hier die Stromspitzenströme der Folgeprodukte 1d und 1e. Der kathodische Rückpeak von 1d tritt auch hier innerhalb der CV-Zeitskala nicht auf. Das anodische Signal für 1e bei $E_p^a = -0,4$ V und sein kathodischer Rückpeak bei $E_p^k = -0,465$ V sowie das Peakverhältnis $\alpha \approx 1$ und die Konstanz der Peaklagen bei veränderlichen Scan sprechen für eine ungehemmte, rever-

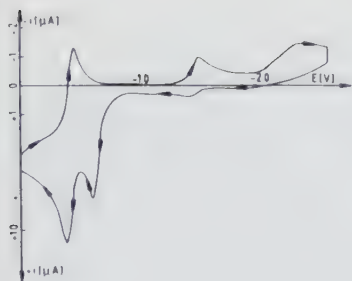


Abb.17: CV der Verbindung (1a) zwischen -0,005 V und -2,6 V nach potentialkontrollierter LZE bei -2,5 V , Einwaage: 3,2 mg/20ml, $v = 500$ mV/sec

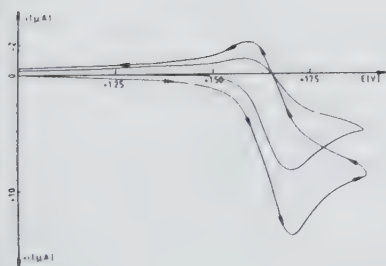


Abb.18: CV der Verbindung (1a) zwischen +0,005 V und +3,0 V in Propionitril, $c = 1,095 \cdot 10^{-3}$ Mol/l, $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

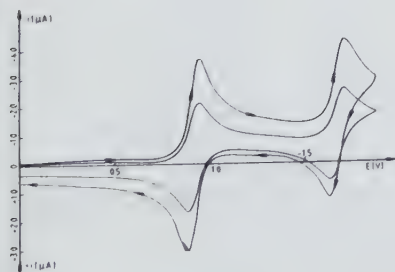
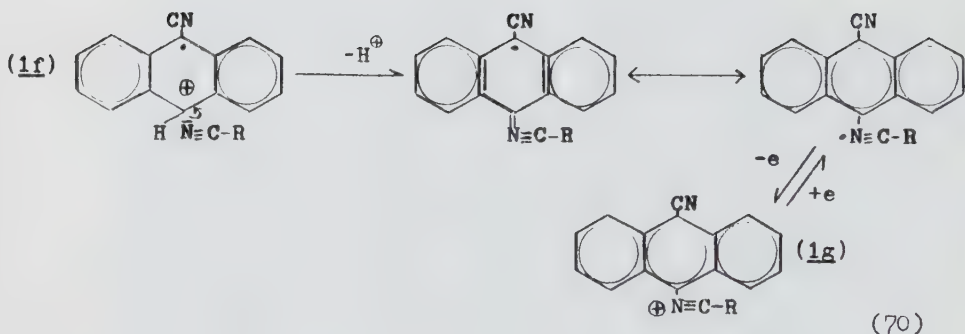


Abb.19: CV der Verbindung (2a) in Propionitril, $c = 4,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen -0,005 V und -1,9 V , $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

hohen Rotationsgeschwindigkeiten spürbar (vergl.S.15). Abb.18 zeigt den anodischen Bereich des CV der Verbindung 1a zwischen +0,005 V und +3,0 V. Das erste anodische Signal bei $E_p^a = +1,7$ V ist deutlich ausgeprägt, doch fehlt bei Sweepgeschwindigkeiten $v < 100$ mV/sec der entsprechende kathodische Rückpeak zum Neutralteilchen. Erst ab höheren v -Werten ($v > 150$ mV/sec) erkennt man bei $E_p^k = +1,623$ V den kathodischen Spitzenstrom, der die Reduktion des Monokations 1f zur Ausgangsverbindung ankündigt. Das Peakverhältnis α nimmt für ansteigenden Spannungsvorschub v allmählich zu (Tab. 4) und der Hinpeak bei $E_p^a = +1,7$ V erfährt eine schwache Verschiebung in anodische Richtung. Demzufolge reagiert das Monokation 1f der Verbindung 1a mit dem Lösungsmittel spürbar ab /46,48/. Die Geschwindigkeitskonstante dieser gekoppelten chemischen Reaktion pseudoerster Ordnung k_f (Tab.5) zeigt einen im Vergleich zu den Cyananthracenen mit stabilem Substituenten in 10-Position hohen Wert, und auch die LZE bei $E_e^a = +1,8$ V mit anschließender Produktkontrolle bestärken diese Annahme: Es ergeben sich nach kurzen Elektrolysezeiten hohe Stromäquivalente ($n > 5$ F/Mol). Die dünnschichtchromatographische Analyse des Elektrolysates liefert ein Gemisch schwer trennbarer Folgeprodukte, z.T. mit stark polarem Verhalten. Da die gekoppelte chemische Reaktion dem ersten oxydativen Elektronendurchtritt nachgelagert ist, bleibt das DC-Voltammogramm von 1a bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten unbeeinflusst (20-50 Rps). Die logarithmische Analyse ergibt ein Halbstufenpotential $E_{1/2}^a = +1,613$ V und einen Steigungswert $s = 80$ mV. Der k_s -Wert des CV (siehe Tab.5) bestätigt eine ungehemmte Einelektronendurchtrittsreaktion. Mißt man dem Substituenten des Anthracens 2a nur wenig Einfluß auf den Mechanismus der Folgereaktion bei und schließt auch H_2O als möglichen Reaktionspartner aus, so ließe sich u.a. der irreversible nukleophile Angriff des Lösungsmittels, wie er für das unsubstituierte Anthracen in der Literatur ausführlich beschrieben ist /68/, auch hier formulieren:

Tab. 4	9. Cyanoanthracen ($c = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/l}$) 1. Oxydationsstufe									
	$v [\text{mV/sec}]$	150	200	250	300	350	400	450	500	
$E_p^k [\text{V}]$		+1,6850	+1,6870	+1,6900	+1,6920	+1,6925	+1,6950	+1,6975	+1,7000	
$E_p^a [\text{V}]$		+1,5975	+1,5975	+1,5975	+1,5975	+1,5975	+1,5975	+1,5975	+1,5975	
$\Delta E_p [\text{mV}]$		87,5	89,5	92,5	94,5	95,0	97,5	100,0	102,5	
$i_p^k [\mu\text{A}]$		8,42	9,54	10,40	11,25	12,00	12,70	13,25	14,00	
$i_p^a [\mu\text{A}]$		4,40	5,09	5,60	6,30	6,84	7,37	7,82	8,40	
α		0,520	0,534	0,534	0,560	0,570	0,580	0,590	0,600	

Tab. 5	elektrochemische Parameter für $v=500 \text{ mV/sec}$									
	$E_p^a [\text{V}]$	$E_{1/2}^k [\text{V}]$	$E_{1/2}^a [\text{V}]$	$E_p^k [\text{V}]$	$E_p^a [\text{V}]$	$\Delta E_p^k [\text{mV}]$	$\Delta E_p^a [\text{mV}]$	$k_s [\frac{\text{cm}}{\text{sec}}]$	$k_f [\frac{1}{\text{sec}}]$	$E_{1/2}^k [\text{V}]$
+1,5975	+1,7	+1,6255	+1,65	+1,6375	+1,6225	40	75	$1,4 \cdot 10^2$	1,58	+1,613



3.2.3. 9.10.-Dicyanoanthracen (2a)

Die Substanz 2a zeichnet sich nach Abb. 19 durch zwei nahezu ideal reversible Einelektronenübergänge innerhalb des reduktiven Bereiches von $-0,005$ V bis $-1,9$ V aus. Das kathodische Spitzenpotential der ersten Stufe findet man ($v = 25\text{mV/sec}$) bei $E_p^k = -0,945$ V. Der zugehörige anodische Rückpeak (2a $\rightleftharpoons$ 2b) liegt bei $E_p^a = -0,878$ V. Alle wesentlichen Parameter (Tab. 6) belegen die Reversibilität der Elektrodenreaktion und die zeitliche Stabilität des erzeugten Radikalanions 2b. Seine Stromspitzenpotentiale sind über einen weiten Scanbereich lagekonstant. Das DC-Voltammogramm von 2a verläuft für Rotationsgeschwindigkeiten $\omega > 20$ Rps ungestört und liefert nach logarithmischer Analyse ein Halbstufenpotential für den ersten Reduktionsschritt bei $E_{1/2}^k = -0,94$ V. Für die nachfolgende Reduktion von 2b zum Dianion 2c findet man im CV für $v=25\text{mV/sec}$ bei $E_p^k = -1,71$ V und $E_p^a = -1,635$ V die entsprechenden Stromspitzenpotentiale. Sie sind jedoch im Vergleich zum Monoanion bei ansteigendem Spannungsvorschub nicht mehr absolut lagekonstant (Tab. 8) und der Wert der heterogenen Durchtrittskonstanten weist auf einen leicht gehemmten Elektronendurchtritt. Die potentialkontrollierte LZE bestätigt die außergewöhnliche Stabilität des generierten Monoanions 1b und liefert nahezu einen idealen Wert für das elektrochemische Äquivalent. Das Elektrolysat läßt sich auch noch nach Stunden zur Ausgangsverbindung 2a zurückoxydieren, wobei nur ge-

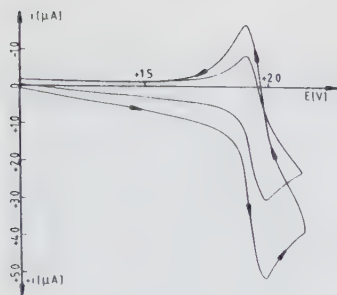


Abb.20: CV der Verbindung (2a)
in Propionitril, $c = 4,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l,
zwischen +1,0 V und +2,3 V,
 $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

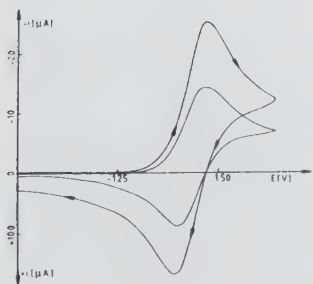


Abb.21: CV der Verbindung (3a)
in Propionitril, $c = 9,3 \cdot 10^{-4}$ Mol/l,
zwischen -1,00 V und -1,65 V,
 $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

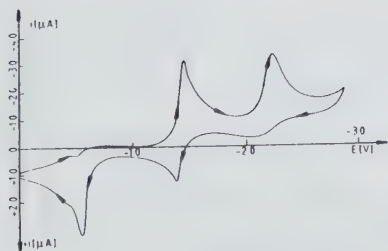
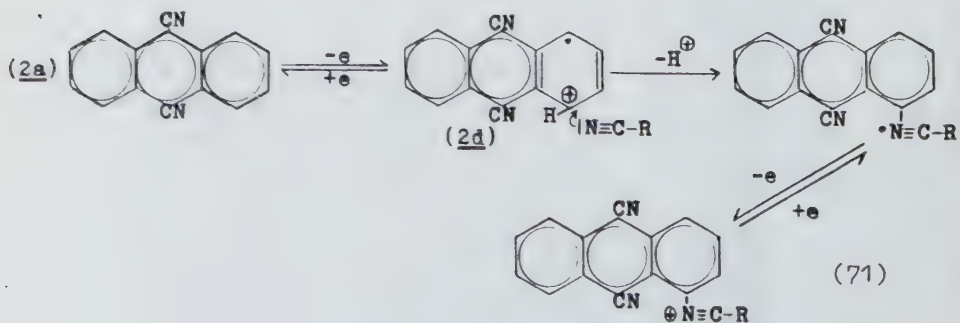


Abb.22: CV der Verbindung (3a)
in Propionitril, $c = 6,98 \cdot 10^{-4}$ Mol/l,
zwischen -0,005 V und -2,9 V,
 $v = 500$ mV/sec

ringförmig Nebenprodukte anfallen. Das Dianion 2c hingegen reagiert im Langzeitexperiment allmählich irreversibel ab. Das CV der Verbindung 2a im anodischen Bereich zwischen +1,00 V und + 2,3 V entnimmt man Abb.20 . Für $v = 500 \text{ mV/sec}$ ist eine deutlich ausgeprägte Stufe bei $E_p^a = +1,995 \text{ V}$ und $E_p^k = +1,93 \text{ V}$ zu beobachten. Das Stromverhältnis α zeigt bei hoher Sweepgeschwindigkeit $v = 500 \text{ mV/sec}$ nahezu den Wert eins (Tab.10) und die heterogene Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante läßt einen ungehemmten Elektronendurchtritt erkennen. Der oxydative Kurvenverlauf des DC-Voltammogrammes von 2a bleibt innerhalb hoher Rotationsgeschwindigkeiten $\omega > 20 \text{ Rps}$ unbeeinflußt und ergibt nach logarithmischer Analyse für die Bildung des Monokationradikals von 2a ein Halbstufenpotential bei $E_{1/2}^a = +1,98 \text{ V}$. Die potentialkontrollierte LZE ergibt coulometrische Stromäquivalente zwischen $n = 2,0 \text{ F/Mol}$ und $n = 4 \text{ F/Mol}$. Demzufolge ist das Monokation 2d von 2a im Minutenbereich stabil und reagiert erst im Langzeitexperiment mit dem Lösungsmittel spürbar zu zahlreichen Folgeprodukten weiter. Aus dem CV läßt sich für diese Folgereaktion pseudoerster Ordnung eine mittlere Geschwindigkeitskonstante $k_f = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ableiten. Das Reaktionszentrum wäre hier vermutlich nicht der Mittelring des Anthracengerüstes von 2d, wie für das unsubstituierte Anthracen beschrieben /68/ (vergl. S.52), sondern der mögliche nukleophile Angriff des Lösungsmittels würde analog am Seitenkern des Aromaten nach folgendem ECE-Mechanismus erfolgen:



Tab. 10		9.10.Dicyananthracen ($c = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$) 1.Oxydationsstufe							
v [mV/sec]	150	200	250	300	350	400	450	500	
E_p^k [V]	+1,9100	+1,9100	+1,9100	+1,9100	+1,9100	+1,9100	+1,9100	+1,9100	
E_p^a [V]	+1,9040	+1,9940	+1,9941	+1,9942	+1,9948	+1,9949	+1,9950	+1,9950	
ΔE_p [mV]	84,0	84,0	84,1	84,2	84,8	84,9	85,0	85,0	
i_p^k [μ A]	2,92	3,12	3,21	3,36	3,77	3,91	4,02	4,04	
i_p^a [μ A]	2,42	2,67	2,77	3,00	3,43	3,67	3,87	4,03	
α	0,830	0,855	0,862	0,893	0,909	0,939	0,962	0,998	

Tab. 11		elektrochemische Parameter für $v = 50 \text{ mV/sec}$									
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$\circ E_{1/2}^k$	$\circ E_{1/2}^a$	$E_p^k/2$ [V]	$E_p^a/2$ [V]	ΔE_p^k [mV]	ΔE_p^a [mV]	k_s [cm/sec]	k_f [1/sec]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}^k/a$ [V]
+1,91	+1,995	+1,938	+1,967	/	/	65	/	$1,66 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^2$	85	+1,98

Das Proton des Seitenringes von 2d ist verhältnismäßig leicht zu substituieren. Eine Stabilisierung dieser Art wäre nach nukleophiler Addition des Lösungsmittelmoleküls an die mittleren Positionen 9 und 10 der Verbindung 2d nicht möglich. Da sich das Peakpotential bei veränderlichem Scan kaum anodisch verschiebt /43/ (Tab.10), findet der chemische Reaktionsschritt des ECE-Mechanismus innerhalb der CV-Zeitskala nur langsam statt. Allgemein läßt sich sagen, daß der hier diskutierte oxydative Reaktionsweg immer dann möglich ist, wenn die 10.-Position des betrachteten Cyanonthracens durch stabile Substituenten blockiert wird (vergl.S.52). Dies gilt insbesondere für die Halocyananthracene und auch für die Verbindung 2a, welche in diesem Sinne als Pseudohalogen angesehen werden kann. Das Hydrolysat der LZE bei $E_e^a = +2,00$ V liefert erwartungsgemäß ein Gemisch zahlreicher Folgeprodukte. Da die für ECL-Messungen wichtige Rekombinationsreaktion der Radikationen in Elektrodennähe diffusionskontrolliert abläuft, ist zu erwarten, daß die Quantenausbeute durch die verringerte Stabilität des Monokations 2d sowie der übrigen Halogenanthracene nur geringfügig beeinflusst wird. Die Substituenten in 10.-Position wirken sich gegenüber der Folgereaktion im Vergleich zu 1d deutlich stabilisierend aus.

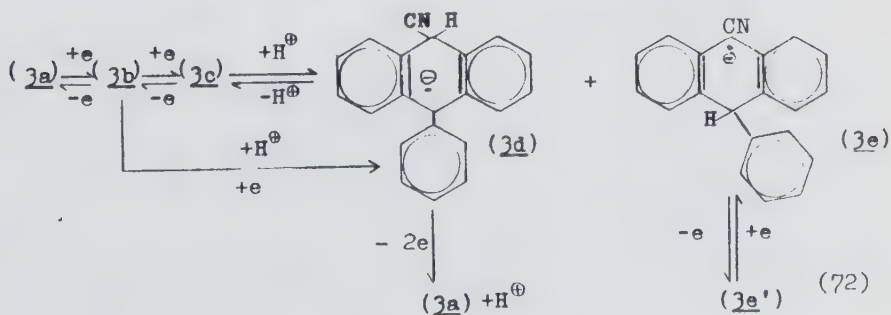
3.2.4. 9-Cyano-10-phenyl-anthracen (3a)

Das CV der Verbindung 3a zeigt im kathodischen Bereich zwischen $-1,00$ V und $-1,65$ V zwei Stromspitzen bei $E_p^k = -1,475$ V und $E_p^a = -1,391$ V. Bereits bei oberflächlicher Prüfung des ersten Reduktionssignales (Abb.21) erkennt man die Idealform eines reversiblen, ungehemmten Ladungsdurchtrittes. Den k_s -Wert entnehme man Tab.13. Die Lage der beiden Spitzenströme bei $E_p^k = -1,475$ V und $E_p^a = -1,391$ V ist unabhängig von der gewählten Sweepgeschwindigkeit (Tab.12). Das Peakstromverhältnis α liegt bei 0,9 und die Stromfunktion bleibt vom Spannungsvorschub unbeeinflusst. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^k = -1,55$ V bestätigt die ausgezeichnete Stabilität des

Tab. 12		9-Cyano-10-phenyl-anthracen ($c = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$) 1.Reduktionsstufe									
v [mV/sec]		150	200	250	300	350	400	450	500		
E_p^k [V]		-1,4730	-1,4732	-1,4734	-1,4736	-1,4738	-1,4740	-1,4745	-1,4750		
E_p^a [V]		-1,4000	-1,3990	-1,3980	-1,3970	-1,3950	-1,3940	-1,3930	-1,3910		
ΔE_p [mV]		73,0	74,2	75,4	76,6	78,8	80,0	81,5	84,0		
i_p^k [μA]		14,30	16,50	18,20	19,80	21,30	22,60	24,00	25,30		
i_p^a [μA]		12,15	14,19	13,62	17,23	18,64	18,08	20,88	22,26		
α		0,850	0,860	0,865	0,870	0,875	0,880	0,870	0,880		

Tab. 13		elektrochemische Parameter für $v=500\text{mV/sec}$									
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$O_{E1/2}^k$ [V]	$O_{E1/2}^a$ [V]	$E_{p/2}^k$ [V]	$E_{p/2}^a$ [V]	Δe_p^k [mV]	Δe_p^a [mV]	k_s [cm/sec]	k_f [sec]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}^k$ [V]
-1,475	-1,391	-1,447	-1,442	-1,425	/	50	/	2,4 10^2	9,8 10^2	85	-1,46

intensiv gefärbten Radikals 3b. Es läßt sich über lange Zeit aufbewahren und zusammen mit den gering anfallenden Protonierungsprodukten (siehe unten) mühelos zum Neutralteilchen 3a zurückoxydieren. Das DC-Voltammogramm der ersten Reduktionsstufe von 3a verläuft für Rotationsgeschwindigkeiten $\omega > 20$ Rps nahezu ideal. Die logarithmische Analyse ergibt einen Steigungswert $s = 80$ mV und ein Halbstufenpotential bei $E_{1/2}^k = -1,46$ V. Liegt das Umkehrpotential hinter dem 2.Reduktionspeak $E_p^k = -2,26$ V (Abb.22) beobachtet man bei ausbleibendem Rückpeak analog der Verbindung 1a und deren verwandten Verbindungen /67/ neben dem abnehmenden anodischen Signal bei $E_p^a = -1,391$ V die intensiven Signale der Protonenprodukte 3d und 3e des Dianions 3c bei $E_p^a = -0,545$ V bzw. $E_p^a = -0,4$ V und $E_p^k = -0,465$ V. Letztere zwei Signale sind der 1QHydroverbindung 3e', ersteres der 9.Hydroverbindung 3d' (s.S.50) des Dicarbanions von 3a zuzuschreiben. Besonders deutlich werden diese Signale im CV des Elektrolysat es der potentialkontrollierten LZE bei $E_e^k = -2,5$ V. Das monoprotониerte Folgeprodukt 3d von 3c liegt in hohem Konzentrationsüberschuß vor (vergl. S.48), was vor allem auf die herabgesetzte "Basizität" von 3c durch den Phenylkern in der Mittelposition des Anthracengerüstes zurückzuführen ist. Hier wirkt die sterische Hinderung dieses Substituenten einer Protonierung geminal zur Phenylgruppe entgegen:



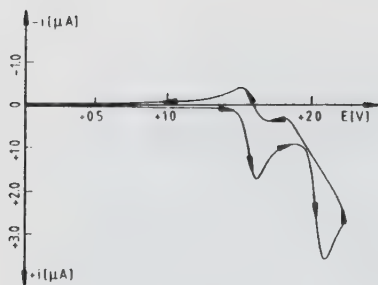


Abb.23a: CV der Verbindung (3a)
in Propionitril, $c = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
zwischen +0,005 V und +2,2 V,
 $v = 50 \text{ mV/sec}$

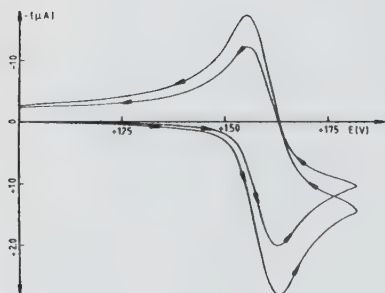


Abb.23b: CV der Verbindung (3a)
in Propionitril, $c = 9,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
zwischen +1,00 V und +1,825 V ,
 $v = 250 \text{ mV/sec}$ bzw. $v = 500 \text{ mV/sec}$

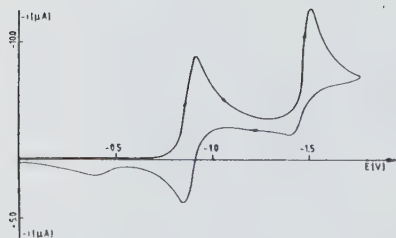


Abb.24: CV der Verbindung (4a)
in Propionitril, $c = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
zwischen -0,005 V und -1,8 V,
 $v = 50 \text{ mV/sec}$

Tab. 16		9-Cyano-10-sulfonyl-anthracen ($c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) 1.Reduktionsstufe									
v [mV/sec]	150	200	250	300	350	400	450	500			
E_p^k [V]	-0,9278	-0,9284	-0,9290	-0,9296	-0,9302	-0,9308	-0,9314	-0,9320			
E_p^a [V]	-0,8520	-0,8519	-0,8518	-0,8517	-0,8516	-0,8515	-0,8514	-0,8513			
ΔE_p [mV]	75,8	76,5	77,2	77,9	78,6	79,3	80,0	80,7			
i_p^k [μ A]	2,20	2,53	2,83	3,13	3,33	3,57	3,73	3,93			
i_p^a [μ A]	2,14	2,47	2,78	3,09	3,32	3,57	3,73	3,93			
α	0,973	0,977	0,981	0,989	0,999	1,000	1,000	1,000			

Tab. 17		elektrochemische Parameter für $v=500$ mV/sec									
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$0 E_1^k$	$0 E_1^a$	$E_p^k/2V$	$E_p^a/2V$	E_p^k	E_p^a	$V \Delta E_p^k$	ΔE_p^a [mV]	k_s [cm/sec]	k_f [1/sec]
-0,932	-0,8513	-0,904	-0,88	-0,873	/	59	/	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$	80	-0,903

Ansonsten unterscheidet sich der kathodische Bereich des CV von 3a nur wenig von dem anderer in der Literatur beschriebener disubstituierter Anthracene (z.B. 9.10-Diphenylanthracen /5 /). Im anodischen Sweepbereich von 3a zwischen + 0,005 V und + 2,5 V sind drei Stromspitzen sichtbar (siehe Abb.23a), wobei dem ersten anodischen Peak bei $E_p^a = + 1,625$ V ein kathod. Rückpeak bei $E_p^k = + 1,555$ V zuzuordnen ist. Ein weiterer anodischer Peak liegt bei $E_p^a = + 2,1$ V mit nur flach abfallendem Stromverlauf des Rücksweeps. Seine Lage ist schwer reproduzierbar und geht mit zahlreichen Belegungsphänomenen einher. Eine nähere Diskussion erscheint an dieser Stelle wenig sinnvoll. Die erste Oxydationsstufe für sich betrachtet zeigt innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala einen nahezu idealen Verlauf (Abb.23b). Die in Tab.14 aufgeführten Parameter belegen dies und zeigen, daß u.a. ein möglicher nukleophiler Angriff auf den Seitenring des Kationradikales 3f nach dem ECE-Mechanismus extrem langsam verläuft. Die LZE bei $E_a^e = + 1,7$ V ergibt in größeren Mengen schwer identifizierbare Folgeprodukte. Das DC-Voltammogramm von 3a zeigt bei Rotationsgeschwindigkeiten $\omega > 20$ Rps einen ungestörten Kurvenverlauf für den 1.Oxydationsschritt und ergibt nach logarithmischer Analyse ein Halbstufenpotential bei $E_{1/2}^a = +1,6$ V. Die hohe Stabilität des Radikalanions- und Kations von 3a lassen diese Substanz als besonders geeignet für ECL-Experimente erscheinen.

3.2.5. 9-Cyano-10-phenylsulfonyl-anthracen (4a)

Das CV in Abb.24 zeigt das Reduktionsverhalten der Verbindung 4a im Bereich zwischen -0,005 V und -1,800 V. Der kathodische Strompeak bei $E_p^k = -0,932$ V entspricht der Reduktion von 4a zum Anionradikal 4b ($v=500$ mV/sec). Das dazugehörige anod. Signal findet sich bei $E_p^a = -0,851$ V. Liegt das Umkehrpotential E_s vor dem Anstieg des zweiten Reduktionssignals bei $E_p^k = -1,58$ V, so erhält man in Rücksweep nahezu ein

ideales Strompeakverhältnis ≈ 1 (Abb.25). Weitere anodische Signale sind nicht zu beobachten. Die Stromspitzenpotentiale sind für einen großen v-Bereich nahezu lagekonstant (Tab.16). Das DC-Voltammogramm verläuft bei Rotationsgeschwindigkeiten $\omega \geq 20$ Rps für die erste Reduktionsstufe von 4a ungestört und ergibt nach logarithmischer Analyse einen Steigungswert von $s = 80$ mV und ein Halbstufenpotential $E_{1/2}^k = -0,903$ V. Eine Folgereaktion ist innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala nicht bemerkbar. 4a wird demnach in einer ungehemmten reversiblen Einelektronendurchtrittsreaktion zu 4b reduziert. Die Durchtrittskonstante k_s sowie die übrigen Parameter der 1.Reduktionsstufen von 4a entnehme man Tab.17. Erweitert man den Sweepbereich bis $-1,8$ V so beobachtet man bei $E_p^k = -1,58$ V ein zweites kathodisches Signal, welches die Reduktion zum Dianion 4c anzeigt. Im Rücksweep fehlt auch bei hohen v-Werten der entsprechende anodische Rückpeak. Der anodische Spitzenstrom bei $E_p^a = -0,851$ V nimmt deutlich ab und bei $E_p^a = -0,350$ V tritt ein anodisches Signal auf, das mit steigender Sweepgeschwindigkeit abnimmt und der monoprotinierten Spezies 4d zugeordnet werden kann. Seine Lage ist innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala konstant und ergibt bei erneutem kathodischen Hinsweep kein entsprechendes Rücksignal. Bemerkenswerterweise tritt bei geringster Verunreinigung durch H_2O bei $E_p^k = -1,4$ V ein schmaler anodisch verschobener Vorpeak (siehe Abb.26) auf, der nachfolgende Peak bei $E_p^k = -1,58$ V wird je nach Wassergehalt breiter und zunehmend reversibel. Seine Lage ist mit dem ersten Reduktionspeak der Substanz 1a (Abb.17S.51) auffallend identisch und das Signal bei $-0,359$ V ist stark abgeschwächt. Vergleicht man die Experimente von B.Lamm und K.Ankner /70/ und die häufig zitierte kathodische Abspaltung von Sulfinaten aus ihren aromatischen Ausgangsverbindungen, wie es z.B. für die Substanz α -Naphthylalkylsulfon ausführlich beschrieben wird /71/, so läßt sich auch für 4a ein analoger Mechanismus formulieren. Die reduktiven Cyclovoltammogramme der zitierten Arbeiten zeigen auf-

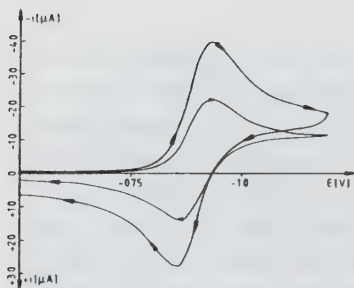


Abb.25: CV der Verbindung (4a)
in Propionitril, $c = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
zwischen $-0,5 \text{ V}$ und $-1,2 \text{ V}$,
 $v = 150 \text{ mV/sec}$ bzw. $v = 500 \text{ mV/sec}$

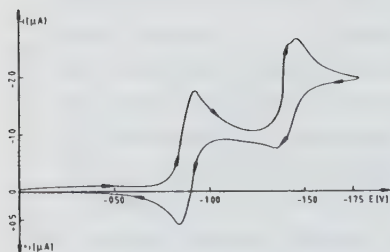


Abb.26: CV der Verbindung (4a)
in Propionitril, $c = 5,03 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
zwischen $-0,005 \text{ V}$ und $-1,8 \text{ V}$,
 $v = 50 \text{ mV/sec}$

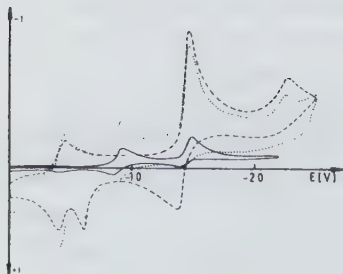
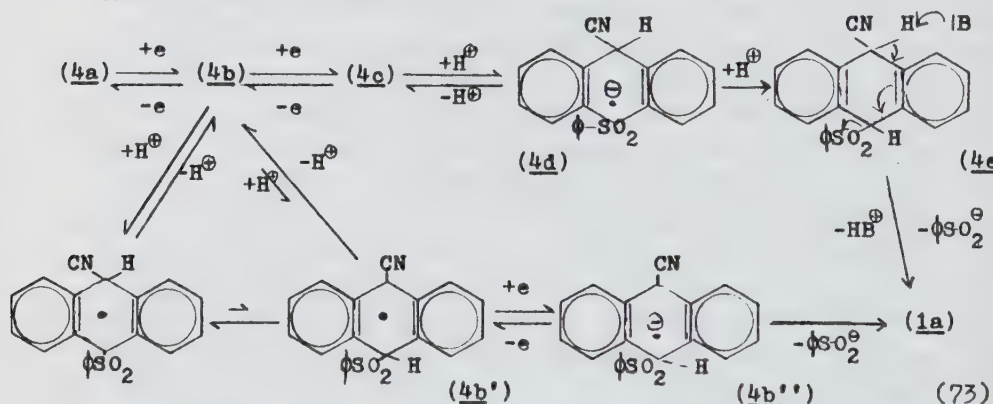


Abb.27: Cyclovoltammogramme der
Elektrolyseprodukte von folgenden
Verbindungen:

- = 1a bei $E_e^k = -1,7 \text{ V}$
- = 4a bei $E_e^k = -1,8 \text{ V}$
- = 4a vor der Elektrolyse
(verschiedene Konzentrationen)

fallende Übereinstimmung mit Abb.26 und nachfolgende analytische Methoden bestätigen die Annahme: Die potentialkontrollierte LZE bei $E_p^k = -1,8 \text{ V}$ ergibt coulometrische Stromäquivalente mit Werten zwischen $n = 2,0 \text{ F/Mol}$ und $n = 3,0 \text{ F/Mol}$. In Abb.27 ist das CV der entsprechenden Elektrolyseprodukte von 1a und 4a sowie der Ausgangssubstanz 4a wiedergegeben. Neben den schwach ausgeprägten Signalen der Ausgangssubstanz 4a erkennt man im CV Stromspitzen, die nach Lage und Form eindeutig mit dem CV des Elektrolysates der Substanz 1a zu 1b (vergl. Abb. 17) übereinstimmen. Das Dianion 4c reagiert vermutlich im Langzeitexperiment und in Gegenwart stärkerer Protonendonatoren (z.B. H_2O) deutlich über das monoprotionierte Dicarbanion 4d zur Dihydroverbindung 4e weiter, welche schnell unter der katalytischen Wirkung der andiffundierenden "basischen" Anionradikale 4b nach einem bimolekularen Eliminationsmechanismus zum Phenylsulfinat und 9.Cyanoanthracen 1a abreagiert. Bei einer genügend kathodischen Potentiallage wird 1a gleichzeitig in einer weiteren reversiblen Einelektronenübertragung bei $E_p^k = -1,45 \text{ V}$ zum Monoanionradikal 1b reduziert. Es wird deshalb verständlich, warum der Vorpeak bei $E_p^k = -1,4 \text{ V}$ (Abb.26) sich bei höheren Sweepgeschwindigkeiten in den ersten reversiblen Reduktionspeak von 1a hineinverschiebt und das daraus resultierende Reduktionssignal bei $E_p^k = -1,45 \text{ V}$ einem Zweielektronenübergang entspricht. Der oxydative Rückpeak des Monoanion 1b ist jetzt nur noch schwach ausgeprägt, da ein Großteil der generierten Teilchen in einer homogenen Ladungsübertragungsreaktion noch innerhalb der Diffusionsschicht abreagiert. Die Langzeitelektrolyse bei $E_e^k = -1,00 \text{ V}$ liefert im Gegensatz zur Elektrolyse kathodisch zur zweiten Reduktionsstufe von 4a ein Elektrolysat gleicher Folgeprodukte mit einem jedoch erheblichen Anteil an Ausgangsverbindung 4a. Auch nach Elektrolysezeiten über 24 Stunden wird ein vollständiger Umsatz von 4a zu 1a nicht erreicht. Demnach kann die Sulfongruppe auch über die monoprotionierte Spezies von 4b das Anthracengerüst verlassen, insofern die energetisch weniger begünstig-

te und langsamer verlaufende Protonierung geminal zur Sulfongruppe an der Mittelposition des Anthracens erfolgt. Folgendes Schema veranschauliche die Vorgänge:



Unter den streng aprotischen Verhältnissen der Meßanordnung scheint die Bildung der Dihydroverbindung 4e und damit die Elimination des Sulfates nicht möglich zu sein. In Gegenwart eines Protonendonators hingegen reagiert das Monoanion 4d über das kurzlebige Zwischenprodukt 4e spontan weiter. Sämtliche in der Literatur /70,71,72/ aufgeführte reduktive Cyclovoltammogramme aromatischer Sulfonverbindungen polyzyklischer Kohlenwasserstoffe mit analogem ECCE-Mechanismus der Folgereaktion des Dianions zeigen bereits die beginnende reduktive Abspaltung des Sulfates und somit eine Aufspaltung des zweiten reduktiven Signals, insofern das Trockenmittel nicht direkt dem Reaktionsmedium zugeführt wird. Abb.24 gibt erstmals das CV der Verbindung 4a unter streng aprotischen Bedingungen wieder. Ein Beweis dafür, wie eine erfolgreiche Technik zu Vermeidung auch geringster protischer Verunreinigungen den Elektrodenprozeß nachhaltig beeinflusst. Es ist hier erstmals gelungen ohne direkte Zugabe eines Trockenmittels in die Zelle H_2O und Säuren soweit dem elektrochemischen Geschehen zu entziehen, daß nur noch extrem schwache Protonendonatoren wie das Leitsalz /67/ selbst spürbar werden. Die chromatographische Analyse des Elektrolysates von 4a bei $E_e^r = -1,7$ V ergibt nach Rückelektrolyse

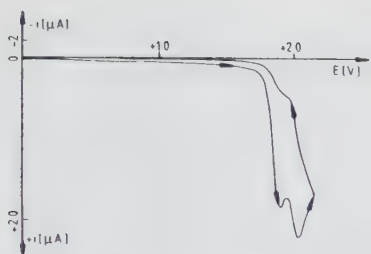


Abb.28: CV der Verbindung (4a) in Propionitril, $c = 4,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen +0,005 V und +2,2 V, $v = 50$ mV/sec

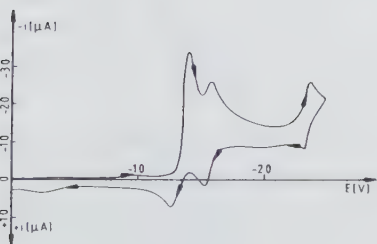


Abb.29: CV der Verbindung (5a) in Propionitril, $c = 7,18 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen -0,005 V und -2,49 V, $v = 50$ mV/sec

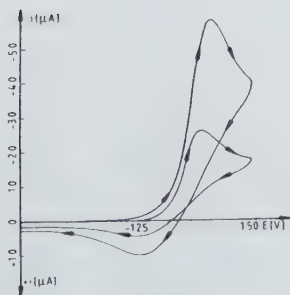


Abb.30: CV der Verbindung (5a) in Propionitril, $c = 7,93 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen -1,0 V und -1,5 V, $v = 25$ mV/sec bzw. $v = 150$ mV/sec

Tab. 18	9-Cyano-10-fluor-anthracen ($c = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$) 1.Reduktionsstufe									
$v \text{ [mV/sec]}$	25	30	35	40	45	50	100	150		
$E_p^k \text{ [V]}$	-1,3735	-1,3793	-1,3840	-1,3900	-1,3966	-1,4024	-1,4082	-1,4140		
$E_p^a \text{ [V]}$	/	/	/	/	/	/	/	/		
$\Delta E_p \text{ [mV]}$	/	/	/	/	/	/	/	/		
$i_p^k \text{ [nA]}$	2,60	2,83	3,03	3,25	3,42	3,58	4,87	5,80		
$i_p^a \text{ [nA]}$	/	/	/	/	/	/	/	/		
α	/	/	/	/	/	/	/	/		

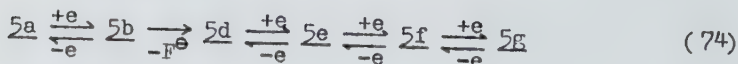
Tab. 19	elektrochemische Parameter für $v=150 \text{ mV/sec}$									
$E_p^k \text{ [V]}$	$E_p^a \text{ [V]}$	$\alpha_{E_1/2}^k \text{ [V]}$	$\alpha_{E_1/2}^a \text{ [V]}$	$E_{p/2}^k \text{ [V]}$	$E_{p/2}^a \text{ [V]}$	$ \Delta E_p^k \text{ [mV]}$	$ \Delta E_p^a \text{ [mV]}$	$k_f \text{ [sec]}$	$k_s \text{ [cm/sec]}$	$E_{1/2}^k \text{ [V]}$
-1,414	/	-1,386	/	-1,3625	/	51,5	/	/	/	-1,370

bei $E_e^a = -0,005$ V neben Spuren der Ausgangsverbindung 4a und anderen Nebenprodukten hauptsächlich die Verbindung 1a. Die Oxydation der Substanz 4a zum Kationradikal wird durch die Stromspitze bei $E_p^a = +1,89$ V in Abb.28 wiedergegeben. Der zugehörige kathodische Rückpeak ist innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala nicht zu erkennen. Das Peakpotential verschiebt sich für ansteigende Sweepgeschwindigkeiten deutlich anodisch und bei Ausdehnung des Sweepbereiches bis $+2,2$ V beobachtet man in geringem Abstand ein weiteres anodisches Signal, dessen Lage jedoch nur schwer reproduzierbar ist. Da die Oxydation von 4a in diesem Meßbereich mit zahlreichen Belegungsphänomenen der Elektrode einhergeht, war es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, das anodische Verhalten der Substanz 4a ausführlicher zu analysieren.

3.2.6. 9-Cyano-10-fluor-anthracen (5a)

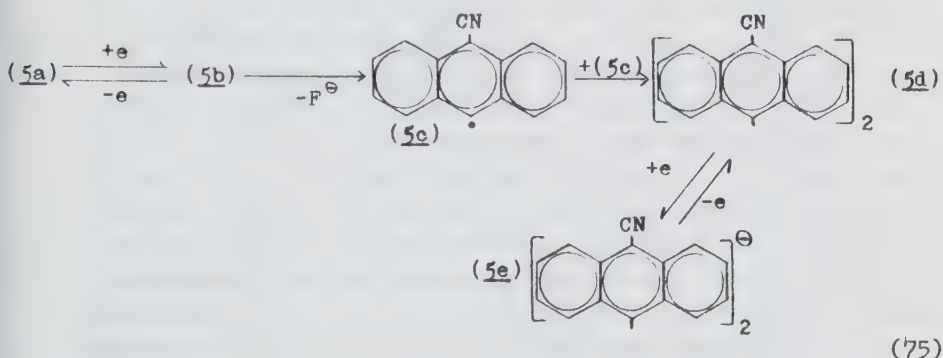
Das elektrochemische Verhalten der Verbindung 5a im reduktiven Bereich des CV zwischen $-0,005$ V und $-2,49$ V (siehe Abb.29) hebt sich deutlich von dem der übrigen Halogenycyanoanthracene ab. So findet man in Reduktionsbereich nach einmaligem Sweep kathodische Signale unterschiedlicher Höhe und komplizierter Zuordnung der entsprechenden anodischen Rückpeakpotentiale. Setzt man das Umkehrpotential für $v = 150$ mV/sec unmittelbar hinter das erste steilverlaufende kathodische Signal bei $E_p^k = -1,414$ V, welches die Reduktion von 5a zum Anionradikal 5b anzeigt, so findet sich im Rücksweep bei $E_p^a = -1,25$ V ein anod. Peak von stark abgeflachtem Stromverlauf (Abb.30) und deutlicher anodischer Verschiebung gegenüber dem Hinsweep. Seine Lage ist mit der reversiblen Rückoxydation von 5b zu 5a nicht vereinbar. Bei erhöhtem Spannungsvorschub (siehe Tab.18) erfährt die Stromspitze bei $E_p^k = -1,414$ V eine deutliche kathodische Verschiebung, während das anodische Signal bei $E_p^a = -1,26$ V auch gegenüber hohen v -Werten lagekonstant bleibt und nur geringfügig ansteigt. Dehnt man den Sweepbereich bis $-1,91$ V aus, so folgt dem ersten kathodischen Signal in kurzem Abstand für $v = 450$ mV/sec bei $E_p^k = -1,561$ V ein weiterer

Reduktionspeak mit zugehörigem anodischem Rücksignal bei $E_p^a = -1,4935 \text{ V}$. Das Stromverhältnis ist für diese Stufe nahezu $\alpha=1$ und der Peakabstand ist über einen weiten v-Bereich konstant. Der anodische Rückpeak bei $E_p^a = -1,26 \text{ V}$ ist, jetzt deutlich ausgeprägt, seine Stromhöhe ist mit dem zweiten Reduktionssignal bei $E_p^k = -1,561 \text{ V}$ vergleichbar. Nach Ausdehnung des Sweepbereiches bis $-2,5 \text{ V}$ (Abb.29) taucht bei $E_p^k = -2,37 \text{ V}$ ein drittes kathod. Signal auf, dessen entsprechender anodischer Spitzenstrom im Rücksweep bei $E_p^a = -2,31 \text{ V}$ erscheint. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^k = -1,4 \text{ V}$ führt zu einem tiefviolett gefärbten Folgeprodukt 5e, dessen CV zusammen mit dem der Ausgangssubstanz 5a in Abb.31 wiedergegeben ist. Das coulometrische Äquivalent beträgt $n=1,5 \text{ F/Mol}$. Der anodische Rückpeak bei $E_p^a = -1,26 \text{ V}$ ist deutlich der Rückoxydation des tiefvioletteten Elektrolyseproduktes 5e zuzuschreiben. Ihm entspricht bei Rückelektrolyse ein chem. Äquivalent von $n=0,5 \text{ F/Mol}$. Das Langzeitexperiment zeigt weiterhin die Deckungsgleichheit der übrigen Signale in Abb.31. Das erste kathod. Signal bei $E_p^k = -1,414 \text{ V}$ ist verschwunden und man findet zum anodischen Peak bei $E_p^a = -1,26 \text{ V}$ den zugehörigen reduktiven Hinpeak des Folgeproduktes 5d. Das Verhältnis der Stromäquivalente der Hin- bzw. Rückelektrolyse bei $E_e^k = -1,4 \text{ V}$ bzw. $E_e^k = -0,005 \text{ V}$ läßt darauf schließen, daß es sich bei dem Folgeprodukt 5e um die reduzierte Form eines Dimeren 5d handelt. 5d entsteht vermutlich nach Abspaltung des Fluoridanions aus dem bei $E_p^k = -1,414 \text{ V}$ generierten Monoanion 5b:



Die Stromhöhenverhältnisse zusammengehöriger kathod. und anod. Signale im CV des Elektrolysates (Abb.31) sowie die Peakabstände- und Breiten sprechen für ungehemmte reversible Einelektronenreaktionen bei der Bildung der Dimeranionen 5e, 5f und 5g. Das Dimer 5d ist aus dem Elektrolysat isolierbar und mittels

Referenzsubstanz/74/ dünnenschichtchromatographisch nachweisbar. Die Verbindung 1a kann als Folgeprodukt aus 5b mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Insgesamt läßt sich für den Bruttoelektrodenprozeß der ersten Reduktionsstufe bei $E_p^k = -1,414$ V (Abb.30) folgender Reaktionsweg formulieren (ECCE-Mechanismus):



Wegen der sehr schnellen Elimination des Fluoridions aus dem primär gebildeten Anionradikal 5b ist die Konzentration des Radikals 5c an der Elektrode genügend hoch, um noch innerhalb der Doppelschicht zum Dimer 5d weiterzureagieren (Dimerisierungsgeschwindigkeit $\sim$ Eigenkonzentration²). Eine Verlangsamung der Halogenelimination aus dem im ersten Reduktionsschritt erzeugten Anionradikal 5b würde zur zwischenzeitlichen Diffusion von 5b in die Lösung und damit zu einer Verdünnung der Konzentration an Radikalen 5c führen. Eine Dimerisierung von 5c wäre unter diesen Umständen wenig denkbar (vergl. die Elimination von Cl^- S.83). Da das Reduktionspotential des Dimer 5d anodisch zum reduktiven Signal bei $E_p^k = -1,414$ V liegt, wird nach der Elimination des F^- aus dem Anionradikal 5b und anschließender Dimerisierung zu 5d sofort ein weiteres Elektron übertragen. Demnach ist der kathodische Peak bei $E_p^k = -1,414$ V einem ECCE-Mechanismus entsprechend /46/ für ansteigenden Spannungsvorschub kathodisch verschoben (Tab.19) und stark erhöht. Das anod. Signal bei $E_p^a = -1,26$ V entspricht der Rückoxydation des schnell gebildeten Dimeranionradikals 5e zum Neutralteil-

chen 5d. Es ist innerhalb der exp.CV-Zeitskala nicht möglich, das kurzlebige Anionradikal 5b im RückswEEP zu erfassen. Das DC-Voltammogramm der Verbindung 5a zeigt im Reduktionsbereich zwischen - 0,005 V und - 2,8 V ein den Verhältnissen entsprechenden Kurvenverlauf: Die erste Reduktionsstufe erscheint bei $E_{1/2}^k = - 1,37$ V und ist auch bei hohen Rotationsgeschwindigkeiten $\omega \geq 50$ Rps deutlich anodisch verschoben /35/, was auf die hohe Eliminationsgeschwindigkeit des Fluoridions aus dem Radikalanion 5b zurückzuführen ist. Das hierbei gebildete metastabile Radikal 5c wird nach Dimerisierung zu 5d und dessen Reduktion zu 5e bei $E_{1/2}^k = - 1,54$ V zum Dimerdianion 5f weiterreduziert. Demnach ist die zweite Reduktionsstufe des DC-Voltammogrammes anodisch verschoben und der Verlauf des Diffusionsgrenzstromes deutlich von der vorgelagerten homogenen chemischen Reaktion beeinflusst. Die Reduktionsstufe zum Dimeranion 5g ist im DC-Voltammogramm der Verbindung 5a ebenfalls zu beobachten. Ihr Kurvenverlauf bleibt bei Rotationsgeschwindigkeiten $\omega \geq 20$ Rps gut reproduzierbar und lagekonstant. Die Diffusionsgrenzstromhöhe entspricht dem halben Wert der ersten Reduktionsstufe bei $E_{1/2}^k = - 1,37$ V, was auf die Halbierung der Ausgangskonzentration von 5a durch Dimerisierung zurückzuführen ist. Die Verbindung 5a zeigt im positiven Sweepbereich des CV von + 1,00 V bis + 1,855 V einen nahezu idealen Kurevenverlauf. Die Lage des anod. Hinpeaks und des kathod. Rücksignales für $v=500$ mV/sec bei $E_p^a = + 1,725$ V bzw. $E_p^k = + 1,650$ V sowie das Strompeakverhältnis α und die Peakbreite bei veränderlichem Scan (Abb.32) sprechen für eine ungehemmte reversible Einelektronendurchtrittsreaktion. Erst bei Sweepgeschwindigkeiten $v < 100$ mV/sec sinkt α auf Werte zwischen 0,9 und 0,7. Anhand des Umkehrpotentials und des Rückpeakverhältnisses läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion des Kations 5h berechnen (Tab.21). Der stabile Substituent in 10.Position von 5a führt auch hier (vergl.S.66) vermutlich zuerst zu einem nukleophilen Angriff des Lösungsmittels auf den aromatischen Seitenring von 5h nach diskutiertem ECE-Mechanismus. Die Reaktion verläuft

Tab. 20		9-Cyano-10-fluor-anthracen ($c = 7,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$) 1.Oxydationsstufe									
v [mV/sec]	150	200	250	300	350	400	450	500			
E_p^k [V]	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65			
E_p^a [V]	+1,7215	+1,7220	+1,7225	+1,7230	+1,7235	+1,7240	+1,7245	-1,7250			
ΔE_p [mV]	71,5	72,0	72,5	73,0	73,5	74,0	74,5	75,0			
i_p^k [μ A]	4,92	5,58	6,08	6,58	7,08	7,46	7,83	8,30			
i_p^a [μ A]	4,43	5,05	5,59	6,15	6,65	7,12	7,69	8,13			
α	0,900	0,905	0,920	0,935	0,940	0,955	0,970	0,980			

Tab. 21		elektrochemische Parameter für $v=500 \text{ mV/sec}$									
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$O_{E1/2}^k$ [V]	$O_{E1/2}^a$ [V]	$E_{p/2}^k$ [V]	$E_{p/2}^a$ [V]	Δe_p^k [mV]	Δe_p^a [mV]	k_s [cm/sec]	k_f [sec]	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}^k/a_1$ [V]
+1,55	+1,725	+1,673	+1,697	/	+1,66	/	65	$3,8 \cdot 10^2$	$2,4 \cdot 10^2$	75	+1,6958

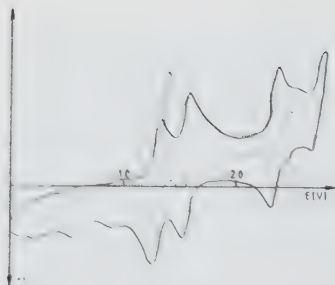


Abb.31: CV des Elektrolysesates von (5a) bei $E_e^k = -1,4$ V und der Ausgangsverbindung (5a) vor Elektrolyse in Propionitril

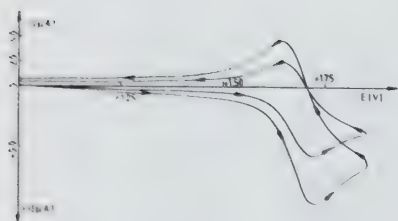


Abb.32: CV der Verbindung (5a) in Propionitril, $c = 7,93 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen +1,00 V und +1,855 V, $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

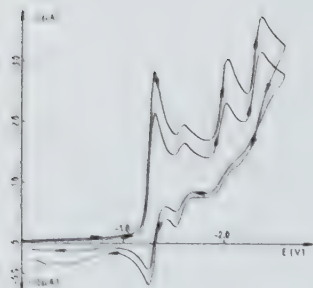


Abb.33: CV der Verbindung (6a) in Propionitril, $c = 8,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen -0,005 V und -2,65 V, $v = 25$ mV/sec bzw. $v = 50$ mV/sec

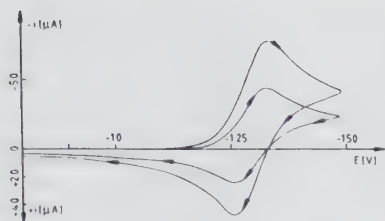


Abb.34: CV der Verbindung (6a) in Propionitril, $c = 8,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen -0,8 V und -1,5 V
 $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

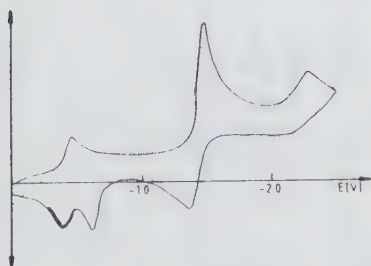


Abb.35: CV des Elektrolyseproduktes von (6a) bei $E_e^k = -1,3$ V in Propionitril

----- = CV der Ausgangssubstanz (6a) nach Elektrolyse
—— = CV der Referenzsubstanz (1a)

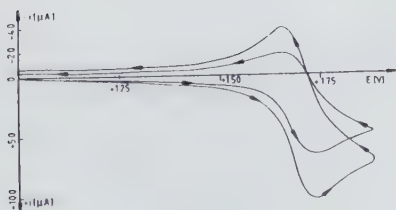


Abb.36: CV der Verbindung (6a) in Propionitril, $c = 8,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, zwischen +1,00 V und +1,89 V,
 $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec

Tab. 22	9-Cyano-10-chlor-anthracen ($c = 8,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) 1. Reduktionsstufe									
v [mV/sec]	150	200	250	300	350	400	450	500		
E_p^k [V]	-1,3250	-1,3255	-1,3260	-1,3265	-1,3270	-1,3272	-1,3274	-1,3275		
E_p^a [V]	-1,26	-1,26	-1,26	-1,26	-1,26	-1,26	-1,26	-1,26		
ΔE_p [mV]	65,0	65,5	66,0	66,5	67,0	67,2	67,4	67,5		
i_p^k [μ A]	4,50	5,20	5,68	6,25	6,70	7,17	7,58	8,00		
i_p^a [μ A]	4,05	4,73	5,25	5,80	6,23	6,68	7,09	7,56		
α	0,900	0,910	0,925	0,928	0,930	0,932	0,935	0,945		

Tab. 23	elektrochemische Parameter für $v=500\text{mV/sec}$										
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$\alpha_{E1/2}^k$	$\alpha_{E1/2}^a$	$E_{p/2}^k$ [V]	$E_{p/2}^a$ [V]	ΔE_p^k [mV]	ΔE_p^a [mV]	k_s $\frac{\text{cm}}{\text{sec}}$	k_f $\frac{1}{\text{sec}}$	ΔE_p [mV]	$E_{1/2}^k/a$ [V]
-1,327	-1,26	-1,2995	-1,288	-1,27	/	57,5	/	$6,3 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^2$	68	-1,307

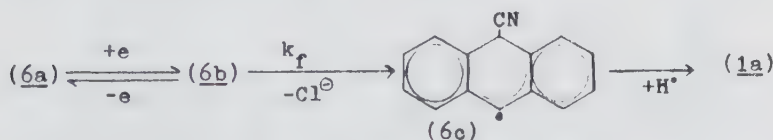
extrem langsam und erst bei potentialkontrollierter LZE bei $E_e^a = + 1,95 \text{ V}$ ergibt mit coulometrischen Äquivalenten zwischen $n = 2,5 \text{ F/Mol}$ und $n = 3,0 \text{ F/Mol}$ größere Mengen an Folgeprodukten. Das DC-Voltammogramm von 5a zeigt für die Oxydation bei Rotationswerten $\omega \geq 20 \text{ Rps}$ einen ungestörten Verlauf. Nach logarithmischer Analyse erhält man für den 1.Oxydationsschritt einen Steigungswert $s = 90 \text{ mV}$ und ein Halbstufenpotential bei $E_{1/2}^a = + 1,6958 \text{ V}$. Die Gegenwart von H_2O ändert hingegen das elektrochemische Verhalten von 5a drastisch /14/. Das Kationradikal 5h ist unter diesen Umständen extrem instabil und würde spontan und irreversibel zahlreiche Hydrolysefolgeprodukte liefern, wobei auch der nukleophile Angriff des H_2O auf die 10.Position des Anthracens möglich ist /73/.

3.2.7. 9-Cyano-10-chlor-anthracen (6a)

Im kathodischen Sweepbereich des CV der Verbindung 6a zwischen $- 0,005 \text{ V}$ und $- 2,65 \text{ V}$ (Abb.33) werden insgesamt vier kathodische Signale bei $E_p^k = - 1,326 \text{ V}$, $E_p^k = - 1,6 \text{ V}$, $E_p^k = - 2,2 \text{ V}$ und $E_p^k = - 2,35 \text{ V}$ sichtbar ($v = 300 \text{ mV/sec}$). Setzt man das Umkehrpotential unmittelbar hinter das erste kathodische Spitzenpotential (Abb.34), so erhält man ab Sweepgeschwindigkeiten $v > 500 \text{ mV/sec}$ ein anodisches Rücksignal bei $E_p^a = - 1,26 \text{ V}$ mit einem Strompeakverhältnis $\alpha = 1$. Ein reversibler Kurvenverlauf für den ersten Reduktionsschritt zum Anionradikal 6b läßt sich innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala nicht erreichen. Der kathodische Peak bei $E_p^k = - 1,326 \text{ V}$ verschiebt sich einem EC-Mechanismus entsprechend /46/, in negative Richtung (Tab.22) und bei Verlangsamung des Spannungsvorschubes verringert sich die anodische Signalthöhe bei $E_p^a = - 1,26 \text{ V}$. Demnach wird 6a bei $E_p^k = - 1,326 \text{ V}$ in einer ungehemmten Durchtrittsreaktion ($k_g = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ cm/sec}$) zum Anionradikal 6b reduziert. 6b reagiert in einer anschließenden homogenen chemischen Folgereaktion zu einem Folgeprodukt weiter, dessen kathodische bzw. anodische Stromspitzenpotentiale in nur kurzem Abstand vom ersten Reduktionssignal bei $E_p^k = - 1,61 \text{ V}$ bzw.

$E_p^a = -1,51$ V erscheinen. Bei Erhöhung der Sweepgeschwindigkeit nehmen die Signale des Folgeproduktes bei $E_p^k = -1,61$ V bzw. $E_p^a = -1,51$ V deutlich ab. Auch die kathodische Stromspitze bei $E_p^k = -2,3$ V erfährt in gleicher Weise bei erhöhtem Spannungsvorschub eine deutliche Abflachung, während die Reduktionsstufen bei $E_p^k = -1,326$ V und $E_p^k = -2,2$ V dementsprechend ansteigen. Bei erhöhten Sweepgeschwindigkeiten erhält man demnach die kathodischen bzw. anodischen Signale der reinen Ausgangsverbindung 6a, welche mit steigendem Scan zunehmend die reversible Reduktion zum Monoanion 6b bei $E_p^k = -1,326$ V bzw. $E_p^a = -1,26$ V und die irreversible Reduktion zum Dianion 6d bei $E_p^k = -2,2$ V widerspiegeln. Zu beachten ist, daß die Reduktionsstufe des Folgeproduktes von 6b bei $E_p^k = -1,61$ V bzw. $E_p^a = -1,51$ V wegen der vorgelagerten homogenen chemischen Reaktion (vergl. S.23) bei abnehmender Sweepgeschwindigkeit kathodisch verschoben wird. Die Abhängigkeit der Stromspitze bei $E_p^k = -2,31$ V vom Spannungsvorschub in gleicher Weise wie die Reduktionsstufe bei $E_p^k = -1,61$ V zeigt, daß auch dieses Signal dem Folgeprodukt des Anionradikales 6b zuzuordnen ist. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^k = -1,3$ V ergibt ein coulometrisches Äquivalent $n = 2$ F/Mol. Unterwirft man das Elektrolysat einer dünn-schichtchromatographischen bzw. cyclovoltammometrischen Analyse (Abb.35), so findet man neben geringen Mengen von Ausgangssubstanz 6a größtenteils das 9-Cyanoanthracen, welches anhand der Referenzsubstanz eindeutig nachweisbar ist. Der Übersicht wegen wurde der cyclovoltammometrische Kurvenverlauf der Substanz 1a in Abb.35 im entsprechenden Sweepbereich eingezeichnet. Man erkennt deutlich die Übereinstimmung der Signale beider Substanzen. Der kathodische Peak bei $E_p^k = -1,32$ V ist nach der Elektrolyse bei $E_e^k = -1,3$ V verschwunden. Betrachtet man das CV des Elektrolysates im Bereich zwischen $+0,009$ V und $+1,5$ V, so erkennt man u.a. Stromspitzen bei $E_p^a = +0,95$ V und $E_p^a = +0,55$ V, die nach Zugabe von Cl^- - Ionen deutlich ansteigen. Demnach wird 6a bei $E_p^k = -1,326$

zum Anionradikal 6b reduziert. 6b stabilisiert sich unter Abspaltung eines Chloridions zum Neutralradikal 6c. Dieses wird bei $E_p^k = -1,61$ V unter Aufnahme eines H-Radikals aus der Umgebung zum Radikalanion der Verbindung 1a weiterreduziert:



(76)

Der ansteigende Rückpeak bei $E_p^k = -1,26$ V für hohe Sweepgeschwindigkeiten (Abb.34) beweist demnach eindeutig die endliche Lebensdauer des Anionradikals 6b und widerlegt die Auffassung einer "nukleophilen Verdrängungsreaktion des Chloridions innerhalb der Doppelschicht durch die Ladungsübertragung aus der Elektrode". Es ist weiterhin zu vermerken, daß das Radikal 6c im Gegensatz zur Verbindung 5c (vergl. S.75) nicht dimerisiert, sondern zu 1a weiterreagiert. Die reduktiven und anodischen Signale im CV der Verbindung 6a (Abb.33) bei $E_p^k = -1,61$ V bzw. $E_p^a = -1,51$ V und $E_p^k = -2,35$ V sind somit eindeutig der Substanz 1a zuzuordnen. Der Kurvenverlauf des DC-Voltammogrammes von 6a bleibt bei Rotationsgeschwindigkeiten $\omega \geq 20$ Rps für die erste Reduktionsstufe unbeeinflusst. Die logarithmische Analyse ergibt ein Halbstufenpotential $E_{1/2}^k = -1,307$ V und liefert einen Steigungswert $s = 80$ mV. Im oxydativen Sweepbereich der Verbindung 6a zwischen $+0,005$ V und $+1,89$ V findet sich für $v = 500$ mV/sec eine stabile reversible Stufe bei $E_p^a = +1,745$ V mit dazugehörigem kathodischen Rücksignal bei $E_p^k = +1,665$ V (Abb.35). Alle beschreibenden Parameter aus Tab.24 belegen die reversible ungehemmte Einelektronendurchtrittsreaktion für die Oxydation der Verbindung 6a zum Kationradikal. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^k = +1,8$ V liefert auch bei extremem Wasserausschluß zahlreiche Folgeprodukte (vergl. S.52) und die entsprechenden coulometrischen Äquiva-

Tab. 24	9-Cyano-10-chlor-anthracen ($c = 8,4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) 1.Oxydationsstufe										
v [mV/sec]	150	200	250	300	350	400	450	500			
E_p^k [V]	+1,665	+1,665	+1,665	+1,665	+1,665	+1,665	+1,665	+1,665			
E_p^a [V]	+1,745	+1,745	+1,745	+1,745	+1,745	+1,745	+1,745	+1,745			
ΔE_p [mV]	80	80	80	80	80	80	80	80			
i_p^k [μ A]	5,19	5,88	6,49	7,00	7,52	7,96	8,41	8,80			
i_p^a [μ A]	5,58	6,25	6,83	7,33	7,75	8,12	8,54	8,80			
α	0,930	0,940	0,950	0,955	0,970	0,980	0,985	1,000			

Tab. 25	elektrochemische Parameter für $v=500$ mV/sec									
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$O_{E_1/2}^k$ [V]	$O_{E_1/2}^a$ [V]	$E_{p/2}^k$ [V]	$E_{p/2}^a$ [V]	ΔE_p^k [mV]	ΔE_p^a [mV]	k_s [cm/sec]	k_f [1/sec]	$E_{1/2}^k/a$ [V]
+1,665	+1,745	+1,693	+1,717	/	+1,6725	/	72,5	$27 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^2$	+1,70

lente liegen zwischen $n = 2,5$ F/Mol und $n = 3$ F/Mol . Das DC-Voltammogramm bleibt für Rotationsgeschwindigkeiten $\omega \geq 20$ Rps gut reproduzierbar und zeigt bei $E_{1/2}^a = + 1,70$ V ein la-gekonstantes Halbstufenpotential.

3.2.8. 9-Cyano-10-brom-anthracen (7a)

Die Verbindung 7a zeigt bei Zimmertemperatur im reduktiven Bereich des CV zwischen $- 0,005$ V und $- 2,5$ V (Abb. 37) ein im Vergleich zum Chloreycyanoanthracen (6a) unterschiedliches Verhalten (vergl. Abb. 33). Man findet den ersten kathodischen Strompeak für $v = 500$ mV/sec bei $E_p^k = - 1,33$ V . Das entsprechende anodische Rücksignal ist auch bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala nicht zu beobachten. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^k = - 1,36$ V liefert ein coulometrisches Stromäquivalent $n = 2,0$ F/Mol und die cyclovoltammetrische Analyse des Elektrolysates ergibt ein Strompotentialverlauf wie er in Abb. 38 wiedergegeben ist. Man erkennt die Übereinstimmung der entsprechenden anodischen und kathodischen Signale von Elektrolyseprodukt und Verbindung 1a. Der Übersicht wegen, wird das CV der Substanz 1a in Abb. 38 ebenfalls aufgeführt. Führt man das CV der Substanz 7a bei Temperaturen um $- 20^\circ\text{C}$ /74/, so ergibt die cyclovoltammetrische Analyse einen Kurvenverlauf, der dem der Verbindung 6a völlig analog ist (Abb. 39a). Das anodische Rücksignal zum kathodischen Spitzenpotential $E_p^k = - 1,33$ V wird bei $E_p^a = - 1,27$ V sichtbar ($v = 200$ mV/sec). Die hinter $E_p^k = - 1,33$ V folgenden kathodischen und anodischen Signale bei $E_p^k = - 1,45$ V bzw. $E_p^a = - 1,39$ V und $E_p^k = - 2,3$ V liegen deckungsgleich mit jenen der Verbindung 6a und 1a. Mit zunehmender Stabilität des Monoanionradikals 7b bei Temperatursenkung und dementsprechend ansteigendem anodischen Rücksignal bei $E_p^a = - 1,27$ V beobachtet man bei $E_p^k = - 2,06$ V einen irreversiblen kathodischen Peak, der die Reduktion von 7b zum Dianion 7c wiedergibt. Das zunächst unterschiedliche cyclovoltammetrische Verhalten der Verbindungen 7a und 6a be-

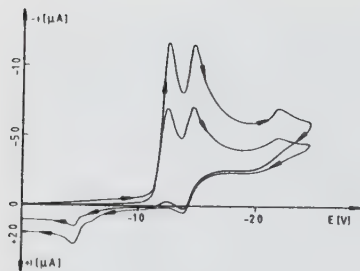


Abb.37: CV der Verbindung (7a) in Propionitril, $c = 9,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, zwischen $-0,005 \text{ V}$ und $-2,5 \text{ V}$, $v = 200 \text{ mV/sec}$ bzw. $v = 500 \text{ mV/sec}$

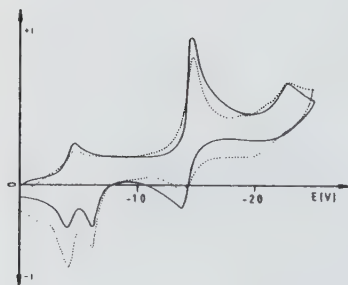


Abb.38: CV der Verbindung (7a) in Propionitril nach Elektrolyse bei $E_e^k = -1,36 \text{ V}$
..... = CV der Referenzsubstanz (1a)

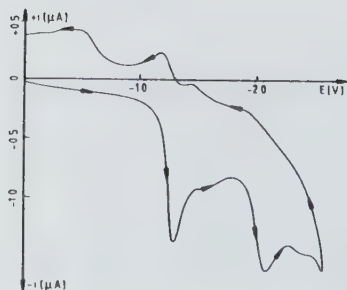
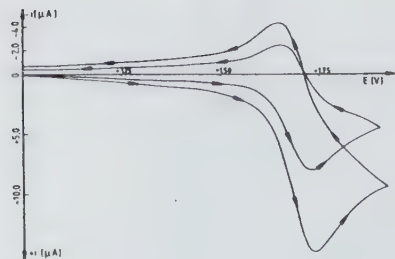


Abb.39a: CV der Verbindung (7a) bei -20°C in Propionitril, $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$, zwischen $-0,005 \text{ V}$ und $-2,5 \text{ V}$, $v = 100 \text{ mV/sec}$

ruht demnach darauf, daß das Bromidion bereits bei Normaltemperatur mit hoher Geschwindigkeit aus dem Anionradikal 7b eliminiert und das Radikal 7c wie auf Seite 83 beschrieben zu 1a weiterreagiert. Erst bei Temperatursenkung wird die Elimination von Br^- derart verlangsamt, daß analog der Verbindung 6b das anodische Rücksignal des Anionradikals 7b innerhalb der CV-Zeitskala erscheint. Die Stromspitzen des Bromidion finden sich im CV des Elektrolysates von $E_e^k = -1,36$ V bei $E_p^k = +0,15$ V und $E_p^a = +0,62$ V und sind nach Zugabe von Br^- eindeutig zu identifizieren. Das kathod. DC-Voltammogramm der ersten Reduktionsstufe von 7a ist stark abgeflacht und zeigt einen der nachgelagerten Eliminationsreaktion entsprechenden Kurvenverlauf. Der Steigungswert ergibt nach logarithmischer Analyse den Wert $s = 90$ mV und das anodisch verschobene Halbstufenpotential des ersten Reduktionsschrittes liegt bei $E_{1/2}^k = -1,225$ V. Im oxydativen Sweepbereich (Abb.39b) des CV zwischen $+0,005$ V und $+1,9$ V findet man ähnlich wie für 5a und 6a auch für 7a eine stabile reversible Stufe, deren anodisches- bzw. kathodisches Signal für $v = 500$ mV/sec bei $E_p^a = +1,739$ V bzw. $E_p^k = +1,65$ V liegt. Die potentialkontrollierte LZE bei $E_e^a = +1,8$ V ergibt ein coulometrisches Stromäquivalent $n=3$ F/Mol. Die anschließende dünnschichtchromatographische Analyse liefert ein unübersichtliches Gemisch an Folgeprodukten.

Abb.39b: CV der Substanz (7a)
in Propionitril, $c = 9,9 \cdot 10^{-4}$
Mol/l, zwischen $+1,0$ V und $+1,925$ V,
 $v = 150$ mV/sec bzw. $v = 500$ mV/sec



Tab. 27		9-Cyano-10-brom-anthracen ($c = 9,9 \cdot 10^{-4}$ Mol/l) 1. Oxydationsstufe									
v [mV/sec]	150	200	250	300	350	400	450	500			
E_p^k [V]	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65	+1,65			
E_p^a [V]	+1,7280	+1,7296	+1,7319	+1,7327	+1,7343	+1,7359	+1,7374	+1,7390			
ΔE_p [mV]	78,0	79,6	81,9	82,7	84,3	85,9	87,4	89,0			
i_p^k [μ A]	5,58	6,44	7,34	8,03	8,69	9,38	10,00	10,91			
i_p^a [μ A]	6,58	7,58	8,42	9,08	9,79	10,54	11,17	12,12			
α	0,848	0,850	0,872	0,884	0,888	0,890	0,896	0,900			

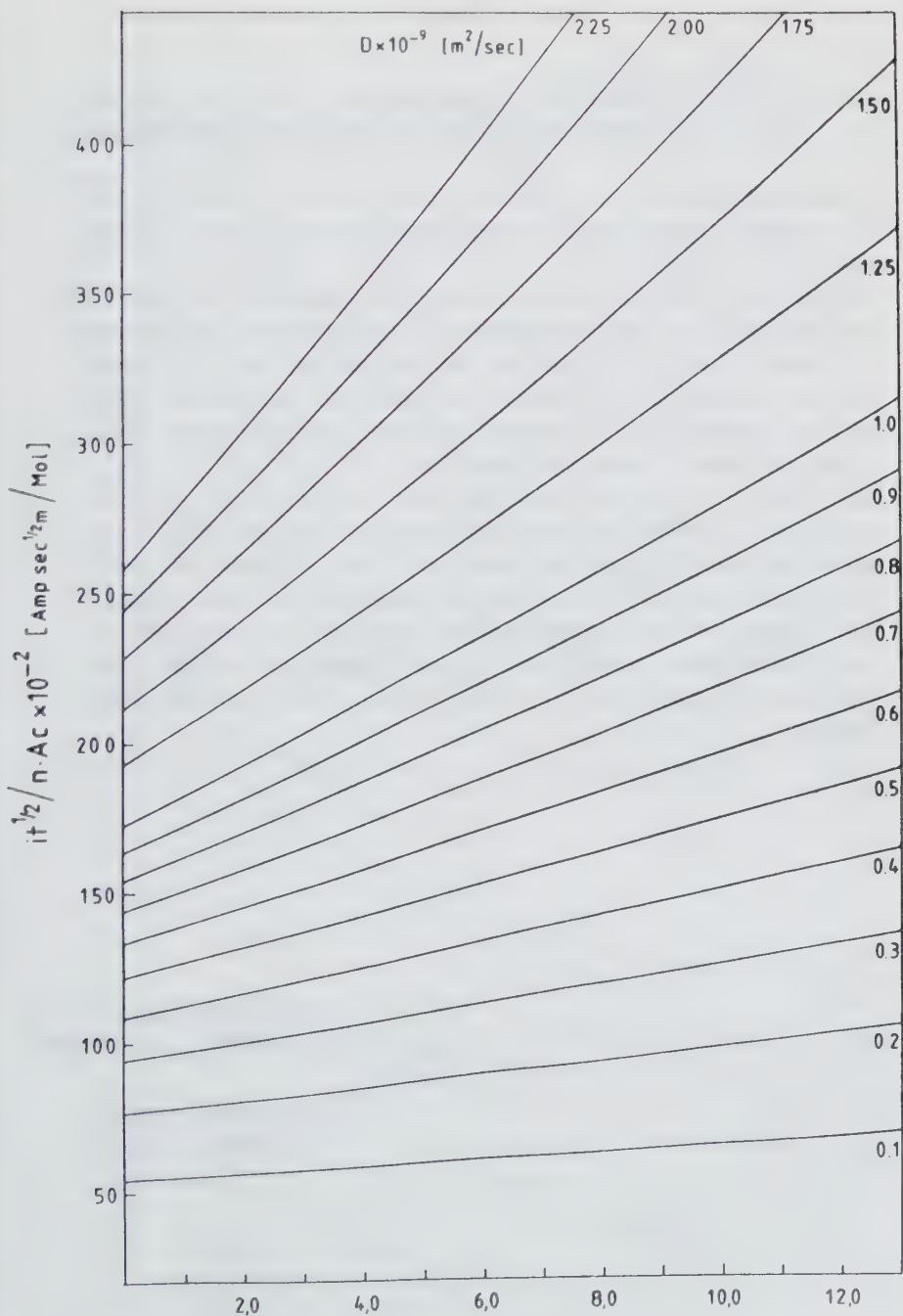
Tab. 28		elektrochemische Parameter für $v = 500$ mV/sec									
E_p^k [V]	E_p^a [V]	$\circ E_1^k / 2$ [V]	$\circ E_1^a / 2$ [V]	$E_p^k / 2$ [V]	$E_p^a / 2$ [V]	ΔE_p^k [V]	ΔE_p^a [mV]	k_s [cm/sec]	k_f [1/sec]	ΔE_p [mV]	$E_1^k / 2$ [V]
+1,65	+1,739	+1,673	+1,71	/	/	+1,68	/	59	$2,3 \cdot 10^{-1}$	89	+1,695

3.2.9. Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten der Substanzen 1a-7a sowie des 9.10.Diphenylanthracens (DPA) und des Anthracens (HAH) wurden chronoamperometrisch bestimmt. Dabei wurden die nach Stackelberg /52/ ermittelten Ergebnisse nach der Lingane-Korrektur ausgewertet /53/ (D_L -Werte in Tab.29). Nach einem am hiesigen Institut entwickelten Simulationsmodell /50/ wurden Korrelationsgeraden gefunden (Abb.40), die es erlaubten die chronoamperometrischen Messungen bei experimentell günstigen Zeiten durchzuführen und die linearisierten $it^{1/2}$ -Kurven anhand der Simulationsergebnisse zu interpolieren (D_S -Werte in Tab.29). Den chronoamperometrischen Ergebnissen in Tab.29 sind Diffusionskoeffizienten beigelegt, die nach der klassischen Methode von Levich und Bruckenstein /28/ an der rotierenden Diskelektrode (RDE) ermittelt wurden (D_R -Werte in Tab.29). Die Diffusionskoeffizienten der Substanzen 5a-7a wurden allein nach letzterer Methode bestimmt.

Substanz	$D_L [10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}]$	$D_S [10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}]$	$D_R [10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}]$
HAH	2,68	2,96	2,72
DPA	1,6	1,5	1,54
<u>1a</u>	4,2	3,36	3,18
<u>2a</u>	1,54	1,67	1,68
<u>3a</u>	2,6	2,61	1,83
<u>4a</u>	1,58	1,8	1,6
<u>5a</u>	/	/	2,5
<u>6a</u>	/	/	2,3
<u>7a</u>	/	/	2,08

Tab.29: Diffusionskoeffizienten



bb.40: Korrelationsgeraden zur D_S -Bestimmung

$$\frac{t^{1/2}}{r} \times 10^3 \left[\frac{\text{sec}}{\text{m}} \right]$$

3.3. Elektronenspektren

3.3.1. Fluoreszenzspektren und Gegenüberstellung der experimentellen elektrochemischen und spektroskopischen Daten

Im folgenden werden die korrigierten Lumineszenzspektren der Verbindungen 1a-7a mit und ohne Leitelektrolytzusatz aufgeführt (Abb.41-47).

Als Standart wurde eine äquimolare Konzentration an 9.10.Diphenylanthracen (DPA) ausgewählt. Das Fluoreszenzmaximum des DPA wurde hierbei willkürlich zur Festlegung der 100%-Marke der Intensitätsskala benutzt. Im Gegensatz zu den Modells-substanzen wurde die Fluoreszenzintensität des DPA durch Leitelektrolytzusatz nicht beeinflusst.

Tab.30 gibt die um den Entropieterm ΔS korrigierten elektrochemischen Halbstufenpotentialdifferenzen (siehe S.34) der Modells-substanzen 1a-7a in berechneter und experimenteller Form wieder. Gleichzeitig ist die Lage des O-O-Überganges im UV-Spektrum der entsprechenden Substanzen aufgeführt. Aus Tab.30 wird ersichtlich, daß das elektrochemische Energieangebot zur Erzeugung der Fluoreszenz allein nicht ausreicht.

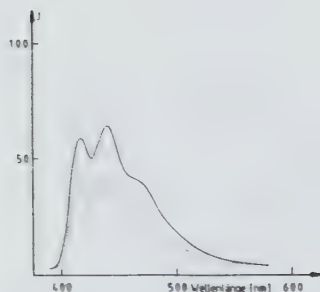


Abb.41: Fluoreszenzspektrum von
(1a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$
Mol/l

— = ohne Leitelektrolyt
- - - = mit $\text{TBAPF}_6(0,1 \text{ m})$

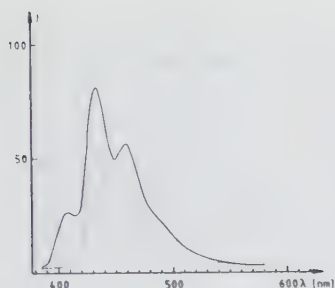


Abb.42: Fluoreszenzspektrum von
(2a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$
Mol/l

— = ohne Leitelektrolyt
- - - = mit TBAPF_6 (0,1 m)

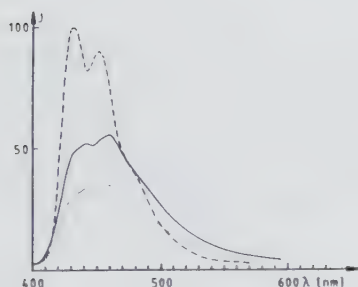


Abb.43: Fluoreszenzspektrum von
(3a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$
Mol/l,

— = ohne Leitelektrolyt
- - - = mit TBAPF_6 (0,1 m)
..... = DPA in Acetonitril,
 $c = 10^{-7}$ Mol/l

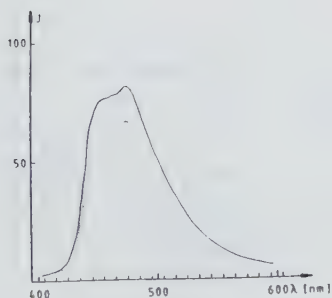


Abb.44: Fluoreszenzspektrum von
(4a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$
Mol/l,

— = ohne Leitelektrolyt
- - - = mit TBAPF_6 (0,1 m)

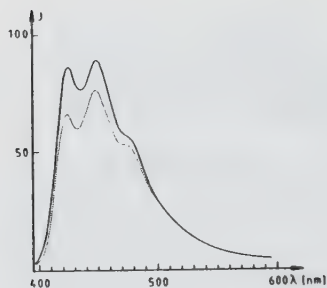


Abb.45: Fluoreszenzspektrum von (5a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$ Mol/l,

— = ohne Leitelektrolyt

..... = mit TBAPF_6 (0,1 M)

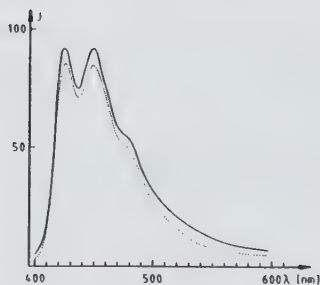


Abb.46: Fluoreszenzspektrum von (6a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$ Mol/l,

— = ohne Leitelektrolyt

..... = mit TBAPF_6 (0,1 M)

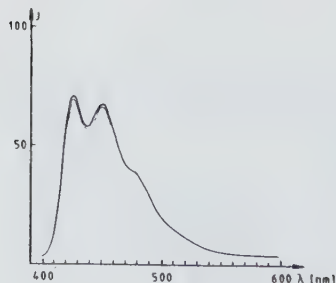


Abb.47: Fluoreszenzspektrum von (7a) in Acetonitril, $c = 1,0 \cdot 10^{-7}$ Mol/l,

— = ohne Leitelektrolyt

..... = mit TBAPF_6 (0,1 M)

Substanz	$\nu_{\text{O-O}}$ (Absorp.) [cm ⁻¹]	$\nu_{\text{O-O}}$ (Fluor.) [cm ⁻¹]	$E_{\text{O-O}}$ (Absorp.) [eV]	$\Delta E_{1/2}$ (Korr.) [V]	$\Delta E_{1/2}$ (DC-V) [V]
<u>1a</u>	24 900	22 573	3,0859	2,833	3,033
<u>2a</u>	23 750	22 988	2,9434	2,720	2,920
<u>3a</u>	24 400	21 645	3,0240	2,960	3,060
<u>4a</u>	23 300	21 052	2,8877	2,503	2,703
<u>5a</u>	24 650	22 123	3,0550	2,870	3,070
<u>6a</u>	24 400	23 255	3,0240	2,807	3,007
<u>7a</u>	24 500	22 831	3,0360	2,735	2,935

Tab.30: Gegenüberstellung der elektrochemischen und spektroskopischen Daten

($\nu_{\text{O-O}}$ (Absorp.) = Lage des O-O-Überganges im UV-Absorptionsspektrum

$\nu_{\text{O-O}}$ (Fluor.) = Lage des Fluoreszenzmaximums

$E_{\text{O-O}}$ (Absorp.) = Absorptionsenergie des O-O-Überganges

$\Delta E_{1/2}$ (Korr.) = Abstand der elektrochem. Halbstufenpotentiale nach Abzug des Entropieterms ΔS

$\Delta E_{1/2}$ (DC-V) = Abstand der Halbstufenpotentiale im DC-Voltammogramm)

3.3.2. Elektrochemilumineszenz-Spektren

Die Abbildungen 49-53 zeigen qualitativ die elektrochemisch erzeugten Lumineszenzspektren der Verbindungen 2a, 3a und 5a-7a, wie sie mittels einer speziell entwickelten Apparatur (siehe experimenteller Teil) aufgezeichnet wurden. Zum Vergleich wurde das ECL-Spektrum des 9.10.Diphenylanthracens unter gleichen Bedingungen vermessen (Abb.48). Auffallend ist schon bei oberflächlicher Betrachtung die bathochrome Verschiebung der Fluoreszenzbanden, besonders des 9.10.Dicyanoanthracens, im Vergleich zu den Fluoreszenzanregungsspektren der entsprechenden Verbindungen auf S.92-94. Eine Exzimer- bzw. Exziplexfluoreszenz kann in diesem Zusammenhang vermutet werden. Für die ausbleibende Elektrochemilumineszenz der Verbindungen 1a und 4a können sowohl starke "Quenching-Effekte" wie auch die im Vergleich zu den übrigen Modellsubstanzen instabilen Monokationradikale verantwortlich sein. Eine eingehende Diskussion der photochemischen Mechanismen war jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen.

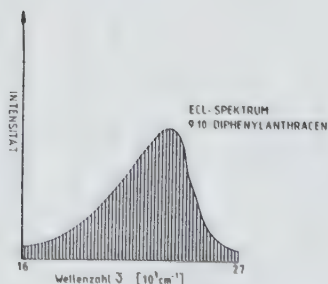


Abb.48: ECL-Spektrum des DPA in Acetonitril, $c = 10^{-4}$ Mol/l, 0,1m-TBAPF₆

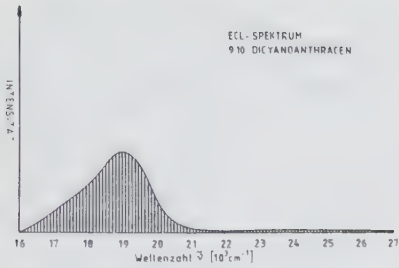


Abb.49: ECL-Spektrum von (2a)
in Acetonitril, $c = 10^{-4}$ Mol/l,
0,1m-TBAPF₆

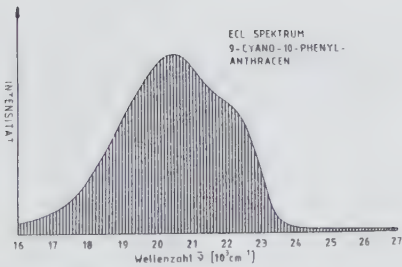


Abb.50: ECL-Spektrum von (3a)
in Acetonitril, $c = 10^{-4}$ Mol/l,
0,1m-TBAPF₆

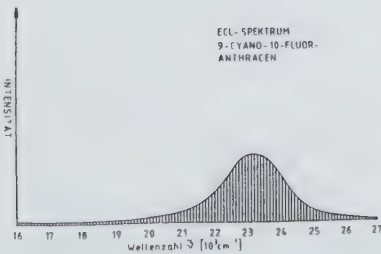


Abb.51: ECL-Spektrum von (5a)
in Acetonitril, $c = 10^{-4}$ Mol/l,
0,1m-TBAPF₆

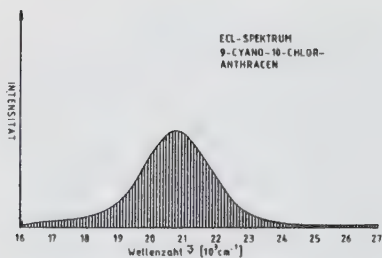


Abb.52: ECL-Spektrum von (6a)
in Acetonitril, $c = 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
0,1m-TBAPF₆

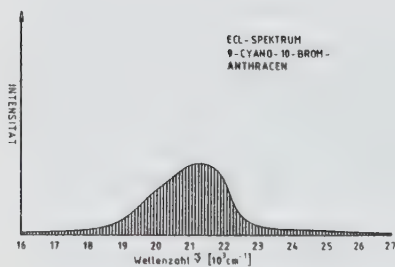


Abb.53: ECL-Spektrum von (7a)
in Acetonitril, $c = 10^{-4} \text{ Mol/l}$,
0,1m-TBAPF₆

4. Experimenteller Teil

4.1. Substanzen und Lösungsmittel

Die Darstellung der in Tab.1 aufgeführten Cyanoanthracene mit Substituent in der 10.Position des Anthracengerüstes ist in der Literatur beschrieben /10,12,76/. Sie wurden am hiesigen Institut dargestellt und dankenswerterweise von Herrn Dr. J.Heinze übergeben. Substanzproben der Verbindung 1a, 2a und 4a wurden freundlicherweise von Herrn Dr. G.Lohaus, Farbwerke Hoechst AG überlassen. Sie wurden durch Säulenchromatographie und Sublimation nachgereinigt.

Cobaltociniumperchlorat wurde nach Wilkinson /77/ präpariert und dankenswerterweise von Herrn Dr. J.Heinze zur Verfügung gestellt.

Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBABF₆) /78/

40g Rohsalz (Fluka) werden in 450 ml Methanol/H₂O (2:1) aufgelöst, filtriert und bis zur Kristallisation eingeeengt (ca. 300 ml). Die Prozedur wird mehrere Male wiederholt. Das vorgereinigte Salz wird hiernach in warmem destillierten Methanol gelöst (75g/500ml). Danach werden 6-10g basisches Al₂O₃ (Merck) hinzugegeben und bei Kühlung ca.30 Minuten gerührt. Das Al₂O₃ wird abfiltriert, die Lösung bis auf 200 ml eingeeengt und das Leitsalz langsam auskristallisiert und abgenutscht. Nach Vortrocknung wird im Hochvakuum 1-2 Tage bei 130°C getrocknet.

Reinigung von Acetonitril bzw. Propionitril

Für die Reinigung dieser Lösungsmittel wurden am hiesigen Institut mehrere Vorschriften erarbeitet /79,58/ und dankenswerterweise von Herrn Dipl.Chem.R.Süttinger bzw. Frau Dipl.Chem.S.Herr überlassen. Restspuren von H₂O wurden nach der im Abschnitt 3.2.2. beschriebenen Prozedur entfernt.

Bombenstickstoff

Der als Schutzgas verwendete Reinstickstoff (99,9%) wurde durch Überleiten über einen Spezialkatalysator ("Oxisorb" der Firma Messer-Griesheim) von Sauerstoff befreit und direkt der Meßanlage zugeführt.

4.2. Fluoreszenzspektroskopische Messungen

Die korrigierten Fluoreszenzspektren der Verbindungen 1a-7a wurden mit einem Fluoreszenz-Spektrometer (MPF-44A) und der Zusatzeinheit (DCSU-2) der Firma Perkin-Elmer sowohl in reinem Acetonitril wie auch nach Zusatz von hochgereinigtem Leitelektrolyt (0,1 molare Lösung von TBAPF₆) bei Raumtemperatur aufgenommen. Zur Eichung der 100%Marke der Fluoreszenzintensitätskala wurde eine 10^{-7} molare Lösung von 9.10.Diphenylanthracen in Acetonitril verwendet. Die Wellenlänge (s.Tab.30), mit der eingestrahlt wurde, war so ausgewählt, daß der Streulichtanteil im Fluoreszenzspektrum der jeweiligen Substanz möglichst verringert wurde. Die Schichtdicke der Quarzküvetten blieb auf 10mm begrenzt.

4.3. Elektrochemische Experimente

4.3.1. Leitsalze und Lösungsmittel

Alle voltammetrische Messungen erfolgten in hochgereinigtem Acetonitril bzw. Propionitril mit 0,1 molarem Tetra-n-butylammonium-hexa-fluor-phosphat (TBAPF₆) als Leitelektrolyten. Der zugängige Meßbereich erstreckte sich von - 2,9 V bis + 3,6 V. Das elektrochemische "Fenster" wurde vor jeder Messung durch ein Leerpolarogramm überprüft. Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte in Anlehnung an Vorschriften wie sie am hiesigen Institut erarbeitet wurden (s.o.). Für die ECL-Messungen wurde als Lösungsmittel ausschliesslich Acetonitril verwendet. Als Leitelektrolyt diente ebenfalls eine 0,1 molare Lösung von TBAPF₆.

4.3.2. Herstellung und Eichung der Elektroden

Als Bezugsselektrode wurde eine Ag/AgCl-Elektrode in Acetonitril/0,1 m Bu₄NPF₆ verwendet. Ihr Potential stabilisierte sich innerhalb weniger Tage nach Ansetzen der Elektrode und blieb über Monate hinweg stabil. Die Bezugsselektrode weist zur Normalwasserstoffelektrode eine Potentialdifferenz von -277 mV auf. Dieser Wert wurde nach der Redox-Methode von Strehlow /80/ unter Verwendung von Cobalticiniumperchlorat /77/ ermittelt, dessen Redoxpotentiale im vorlie-

genden Bezugssystem zu $- 854$ mV gemessen wurde. Als Arbeitselektrode wurde eine Platin-Scheibenelektrode eingesetzt, die durch Einpassen eines Pt-Stiftes in einen KPG-Rührschaft hergestellt wurde /81/ (s. Abb. 9b). Sie diente in der Gleichstromvoltammetrie als rotierende (RDE) und in der Cyclovoltammetrie als stationäre Festelektrode. Um eine gute Reproduzierbarkeit der Potentiale zu erreichen, wurde die Elektrode vor jeder Messung mit Chromoxid poliert. Wegen des hohen Innenwiderstandes der Elektrolytlösung wurde nach dem 3-Elektrodenverfahren /82/ gearbeitet, bei dem der Stromtransport über eine Hilfselektrode, die Gegenelektrode, erfolgte. Das Verfahren gestattet eine weitgehende Kompensation des Spannungsabfalls in der Lösung. Die gefrittete Gegenelektrode bestand aus einer Platinwendel, die in eine Leitsalzlösung (Propionitril/Acetonitril) taucht. Zur Durchführung der potentialkontrollierten Langzeitelektrolysen wurde als Elektrode eine einfache Pt-Spirale verwendet. Zur Aufnahme der Voltammogramme wurde eine Meßanordnung aufgebaut, die es gestattete, unter völligem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in aprotischen Lösungsmitteln zu arbeiten (Abb. 9a). Eine schematische Zeichnung der verwendeten Elektrolysezelle ist in Abb. 9b wiedergegeben. Die Zelle enthält die Arbeitselektrode, die festverbundene Bezugslektrode und die Gegenelektrode. Die Bezugs- und Gegenelektrode sind durch Glasfritten von der Meßlösung abgetrennt. Die Arbeitselektrode wurde bei RDE-Messungen von einem stufenlosen Drehmotor angetrieben. Um eine Kontamination mit Luft und Feuchtigkeit auszuschließen, muß die Probelösung mit einer speziellen Fülltechnik in die Zelle eingebracht werden. Wir haben zu diesem Zweck eine Apparatur entwickelt, deren Aufbau und Funktionsweise bereits im Abschnitt 3.2.2. beschrieben wurde.

4.3.3. Probenvorbereitung und Durchführung des ECL-Experimentes

Die Probenvorbereitung für die ECL-Messungen erfolgte ebenfalls an der im Abschnitt 3.2.2. erläuterten Apparatur (Abb. 9a). Hierbei wurde die elektrochemische Zelle (Abb. 9b) durch eine

den ECL-Bedingungen speziell angepaßten Fluoreszenzzelle ersetzt (Abb. 54). Die drei Elektroden wurden fest eingeschmolzen und auf engstem Raum zusammengeführt. Auf eine Abschirmung wurde wegen Platzmangel verzichtet. Der Zellboden bestand aus einem UV-durchlässigen Fenster aus Spezialglas ("Suprasil"). Die Arbeitselektrode wurde durch Einpassen eines Pt-Stiftes in eine Kapillare (1,5 mm) angefertigt und vor jeder Messung mit Chromoxid poliert um eine belegungsfreie Elektrodenoberfläche zu erhalten. Die Zelle war so konstruiert, daß durch Einpassen des Oberteiles G in Schliff H (Abb. 54) eine gut reproduzierbare Gegenstandsweite gesichert und somit eine konstante Bildweite zur Fokussierung auf den Spalt des Monochromators (Abb. 55 gewährleistet war. Nach einmaliger optischer Justierung des Lichtweges über den Spiegel E (Abb. 55) und Linse F konnten die Proben nacheinander vermessen werden. Der Lichtweg mit ECL-Zelle wurde durch Überstülpen einer Metallbox bis zum Flansch des Monochromators gegen Außenlicht abgedichtet. Zur Einführung der Probe und Befestigung der Zelle mußte der Deckel D in Abb. 55 jeweils geöffnet werden. Alle weiteren Details zur ECL-Anordnung entnehme man Abb. 55.

4.3.4. Apparative Ausrüstung

Für die voltammetrischen und ECL-Messungen wurden folgende Geräte eingesetzt:

WENKING POTENTIAL CONTROL AMPLIFIER MODELL PCA 72L

WENKING VOLTAGE SCAN GENERATOR VSG 72

HEWLETT-PACKARD X-Y-RECORDER 7004 B

ANALOG DEVICES DIGITAL VOLTMETER

WENKING DOPPEL-IMPULS-GENERATOR DPC 72

PRODUCTS FOR RESEARCH, INC. PHOTOMULTIPLIER RCA 1P28

PRODUCTS FOR RESEARCH, INC. PHOTOMULTIPLIER HALTERUNG ENI 9558

ORTEC 100MHz DICRIMINATOR 436

ORTEC TIMING FILTER AMPLIFIER 454

ORTEC HOCHSPANNUNGSNETZTEIL (0-3 KV) 456

ORTEC 19-ZOLLEINSCHUB 401 B

TRANSIENTENRECORDER (Eigenbau d. Institutes f. phys. Chemie Freiburg)

WELLENLÄNGENVORSCHUB (Eigenbau d. Institutes f. phys. Chemie Freiburg)

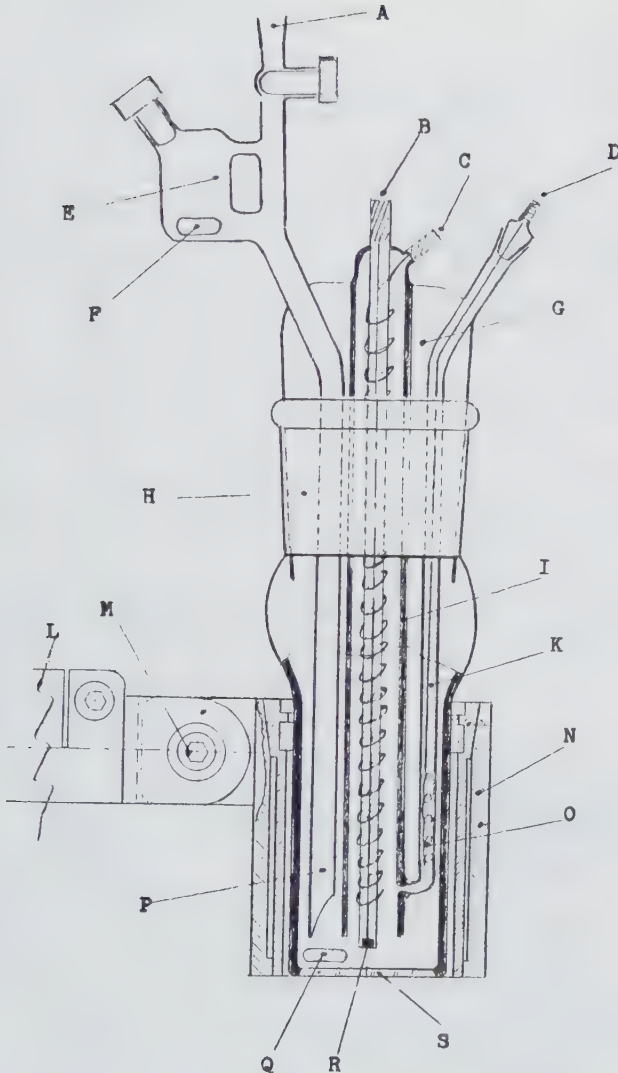
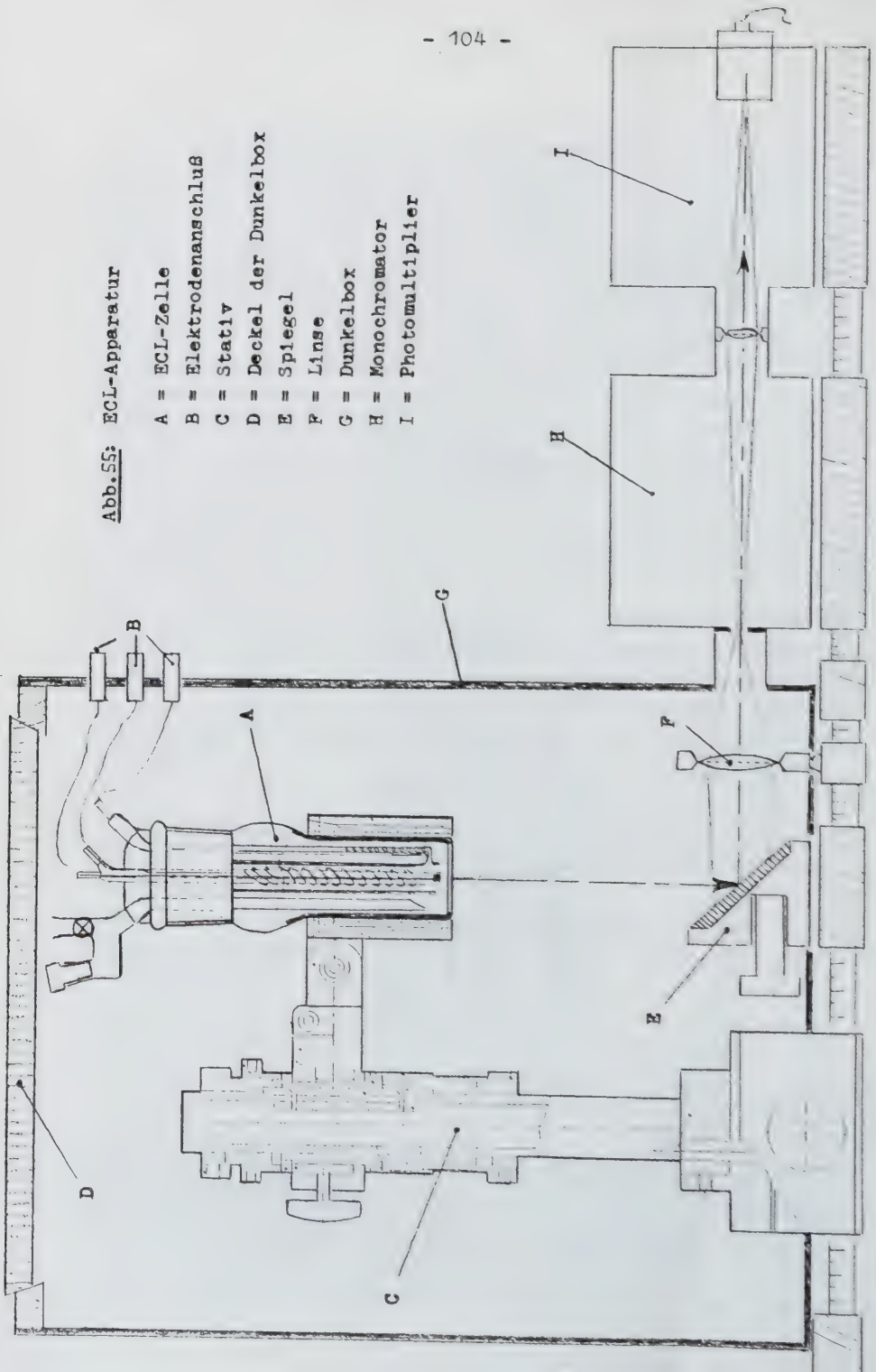


Abb. 54: ECL-Zelle

(A=HV-Anschluß, B=Arbeitselektrode, C=Gegenelektrode, D=Bezugs-
elektrode Ag/AgCl, E=Schleuse, F=Magnetrührer, G=Schliffoberteil
H=Schliffhülse, I=K=Führung der jeweiligen Elektroden, L u. M =
Stativ, N=Zellenführung, O=BZE-Wendel, P=Einlaßstutzen, Q=F,
R=Disk der Arbeitselektrode, S="Suprasil"-Fenster)

Abb. 55: ECL-Apparatur

- A = ECL-Zelle
B = Elektrodenanschluß
C = Stativ
D = Deckel der Dunkelbox
E = Spiegel
F = Linse
G = Dunkelbox
H = Monochromator
I = Photomultiplier



5. Zusammenfassung

1. Die elektrochemischen Eigenschaften substituierter 9-Cyano-anthracene in aprotischen Lösungsmitteln (Acetonitril, Propionitril) wurden untersucht.

Zum Ausschluß von Wasser, Sauerstoff und anderen Verunreinigungen wurde eine Apparatur entwickelt, die es erlaubt, die gesamte Probenvorbereitung unter HV-Bedingungen durchzuführen. Der Gehalt an nachweisbaren Fremdstoffen einschließlich Wasser konnte dadurch unter 10^{-6} Mol/l gesenkt werden.

Die Durchführung der elektrochemischen Experimente erfolgte in einer neu konstruierten Meßzelle, die durch "on-line" - Anschluß an eine Hochvakuumanlage gegen atmosphärische Kontaminationen gesichert wurde.

Mit Ausnahme der halogensubstituierten Cyanoanthracene bilden alle untersuchten Derivate stabile Radikalanionen. Die in einem zweiten Reduktionsschritt erzeugten Dianionen stabilisieren sich durch Protonenaddition zu Monohydro- bzw. Dihydroverbindungen.

Bei halogenhaltigen Cyanoanthracenen beobachtet man nach der Radikalanionbildung eine rasche Eliminierung des Halogens in der Reihenfolge: $F > Br > Cl$.

Folge der hohen Eliminierungsgeschwindigkeit des Fluoridanions ist eine Eigendimerisierung des gebildeten Neutralradikals, wohingegen bei der langsameren Bromid- und Chlorid-Abspaltung durch Abstraktion eines Wasserstoffradikals aus dem Lösungsmedium 9-Cyano-anthracen gebildet wird.

Die Radikalkationen substituierter 9-Cyano-anthracene sind innerhalb der experimentellen CV-Zeitskala weitgehend stabil. Sie reagieren bei völligem Wasserausschluß langsam mit dem Lösungsmittel, so daß Nitriliumverbindungen entstehen, die bei Einwirkung von H_2O wahrscheinlich zu Amiden hydrolysiert werden. Abweichend hiervon konnte beim 9-Phenylsulfonyl-10-cyano-anthracen das Radikalkation elektrochemisch nicht abgefangen werden.

2. Es wurden die korrigierten Fluoreszenzspektren substituierter 9-Cyano-anthracene in Acetonitril vermessen.

3. Für die Untersuchung von Elektrochemilumineszenzeffekten wurde eine elektrochemische Meßzelle mit optischem Fenster konstruiert und in eine Photonenzählapparatur eingebaut. Die durch Radikationenrekombination ausgelöste Elektrochemilumineszenz substituierter Cyano-anthracene wurde qualitativ nachgewiesen.

6. Literaturverzeichnis

- 1 R.E.Visco und E.A.Chandross, JACS 86, 5350 (1964)
- 2 K.D.Legg und D.M.Hercules, JACS 91, 1902 (1969)
- 3 D.M.Hercules, Current Accounts, 301 (1969)
- 4 R.E.Visco und E.A.Chandross, EA 33, 1187 (1968)
- 5 D.M.Hercules, PMOC, Vol.1/Part 2, (1969)
- 6 S.A.Cruser und A.J.Bard, Anal.Letters 1, 11 (1967)
- 7 A.Zweig, A.H.Maurer, J.of org.Chem. 32, 1322 (1967)
- 8 S.Schoof, Dissertation, Karlsruhe 1973
- 9 G.Guilbault, "Practical Fluorescence", Marcel Dekker, Inc., New York 1973
- 10 S.Schoof, H.Güsten, Ber.d.Bunsenges. 81, 305 (1977)
- 11 C.Heyne, Diplomarbeit, Freiburg 1975
- 12 J.S.Meek, J.R.Dann, JACS 78, 5413 (1956)
- 13 G.Lohaus, Chem.Ber. 100, 2719 (1967)
- 14 A.Weller, K.Zachariasse, Chem.Phys.Lett.10, 197 (1971)
- 15 S.W.Feldberg, JACS 88, 390 (1966) und JPC 70, 3928 (1966)
- 16 R.N.Adams, "Elektrochemistry at Solid Elektrodes", Marcel Dekker, New York 1969
- 17 A.Fick, Pogg.Ann. 94, 59 (1855)
- 18 W.Nernst, Z.Phys.Chem. 47, 52 (1904)
- 19 V.G.Levich, Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York 1962
- 20 P.Delahay, "Double layer and Elektrode Kinetics", Interscience Publishers, New York 1965
- 21 K.J.Vetter, "Elektrochemische Kinetik", Springer Verlag, Berlin 1961
- 22 H.S.Eyring, S.Glasstone, K.J.Laidler, JCP 7, 1053 (1953)
- 23 J.Koryta, J.Dvorak, V.Bohackova, "Electrochemistry", Methuen, London 1970

- 24 H.Matsuda, Y.Ayabe, Z.Elektrochem. 59, 494 (1955)
- 25 a) S.Pierkarski, R.N.Adams in PMOC, Kapitel VII
b) E.R.Brown, R.F.Large in PMOC, Kapitel VI
- 26 R.N.Adams, M.D.Hawley, S.W.Feldberg, JPC 71, 851 (1967)
- 27 R.N.Adams, "Electrochemistry at Solid Electrodes",
Marcel Dekker New York, 319 (1969)
- 28 V.G.Levich, "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice
Hall Englewood Cliffs, N.J. 1962, S.46
- 29 V.G.Levich, Acta Physicochim., U.S.S.R 17, 257 (1942)
- 30 A.C.Riddiford, Adv.Electrochem. Eng. 4, 47 (1966)
- 31 S.Pickarski und R.N.Adams, "Physical of Organic Chemistry"
(Ed.A.Weissberger), Interscience Publ. New York
1969, Teil II, Kap.VII
- 32 P.Delahay, "New Instrumental Methods in Electrochemistry",
Interscience Publ. New York 1954
- 33 J.Tomes, Coll.Czech.Chem.comm. 7, 198 (1935)
- 34 J.Heyrovsky, J.Kuta, "Grundlagen der Polarographie",
Akademie Verlag Berlin 1965
- 35 Z.Galus, R.N.Adams, JEC 4, 148 (1962)
- 36 R.S.Nicholson, I.Shain, Anal.Chem. 36, 706 (1964)
- 37 J.E.Randles, Trans.Faraday Soc. 44, 327 (1948)
- 38 A.Sevcik, Coll.czech.Chem.Comm. 13, 349 (1948)
- 39 E.R.Brown, R.F.Lange, "Physical Methods of Organic
Chemistry", Vol.I, Part IIa, Kap.6; Ed.A.Weissberger,
Wiley Intersc.N.Y. 1971
- 40 Y.P.Gokhstein, A.Y.Gokhstein, Zh.Fiz.Khim 34, 1654 (1960)
- 41 R.F.Nelson, D.W.Leedy, E.T.Seo, R.N.Adams, Z.Anal.Chem.
224, 184 (1967)
- 42 R.S.Nicholson, Anal.Chem. 38, 1406 (1966)
- 43 R.S.Nicholson, I.Shain, AC 36, 706 (1964)
- 44 R.S.Nicholson, AC 37, 1351 (1965)
- 45 a) W.Kemula, Z.Kublik, Bull.Acad.Polon.Sci.Chim. 6, 661 (1958)
b) Z.Galus, R.N.Adams, JPC 67, 862 (1963)
c) Z.Galus, A.Y.Lee, R.N.Adams, JEC 5, 17 (1963)
- 46 a) R.S.Nicholson, I.Shain, AC 37, 178 (1965)
b) M.L.Olmstead, R.G.Hamilton, R.S.Nicholson, AC 41,
260 (1969)

- 47 G.F.Andrieux, L.Nadjo, J.M.Saveant, JEC 26, 147 (1970)
48 J.M.Saveant, E.Vianello, EA 12, 629 (1967)
49 a) W.C.Purdy, "Electroanalytical Methods in Biochemistry"
MC-Graw-Hill, New York 1965
b) L.Meites in PMOC Kapitel IX
50 J.Heinze, Vortrag Bunsentagung 1979, Düsseldorf
51 H.Laitinen, M.Kolthoff, J.Phys.Chem. 45, 1061 (1941)
JACS 61, 3344 (1939)
52 M.v.Stackelberg, M.Pilgrim, Z.Elektrochem. 57, 342 (1953)
53 P.J.Lingane, Anal.Chem. 36, 1723 (1964)
54 A.J.Bard, Anal.Chem. 33, 11 (1961)
55 D.M.Hercules in Physical Methods of Organic Chemistry,
Vol.I, Part IIb, 257 ff;ed.A.Weissberger, Wiley Intersc.,
New York 1971
56 C.K.Man, "Nonaqueous Solvents for Electrochemical Use",
El.anal.Chem., Vol.III, ed.A.J.Bard, New York 1969
57 M.Fleischmann, D.Pletcher, Tetrahedron Letters 6,6255(1968)
58 J.Heinze, J.Schwartz, unveröffentlichte Ergebnisse
59 A.Yildiz, H.Baumgärtel, Ber.d.Bunsenges. 81, 1177 (1977)
60 V.D.Parker, J.Jensen, JACS 97, 5211 (1975)
61 R.Dietz, M.Peover, Trans.Faraday Soc. 62, 3535 (1966)
62 R.Dietz, M.Peover, Trans.Faraday Soc. 62, 262 (1966)
63 L.A.Avaca, A.Bewick, JCS Perkin Trans.II, 1709 (1972)
64 a) G.J.Hoytink, Rec.Trav.Chim.Pays-bas 73, 355 (1954)
und Z.Phys.Chem. 21, 192 (1959)
65 M.Peover, R.Wilson, Trans.Faraday Soc. 66, 1322 (1970)
66 A.Streitwieser, Wiley, "Molecular Orbital Theory",N.Y.1961
67 M.Baizer, M.Dekker, New York,5, 253-262 (1973)
68 V.D.Parker, J.C.S.Chem.Comm., 245 (1974)
69 R.Dietz, B.Larcombe, JACS 2, 1369 (1970)
70 B.Lamm, K.Ankner, Acta Chemica Scan. 31, 375 (1977)
71 O.Manousek, O.Exner, P.Zuman, Collect.Czech.Chem.Comm. 33,
4000 (1968)
72 C.Santelices, M.Dale, Hawley, J.El.anal.Chem. 84, 387(1977)
73 O.Hammerich, JCS 2, 245 (1974)

- 74 J.Heinze, unveröff.Ergebnisse
75 P.J.Elving, Can.J.Chem. 55, 3392 (1977)
76 P.Karrer und E.Zeller, Helv.2, 485 (1919)
77 G.Wilkinson, JACS 74, 6148 (1952)
78 R.Süttlinger, persönliche Mitteilung
79 S.Walter, A.Ramley, Anal.Chem. 45, 165 (1973)
80 H.Strehlow, "Electrode Potentials in Nonaqueous Solvents",
"The chemistry of nonaqueous Solvents", ed.J.J.Lagowsky,
Interscience Pub. New York, Vol.I (1966)
81 W.Summermann, Dissertation, Freiburg 1970
82 H.H.Bauer, Electrodics, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1972

Abkürzungen

- AC : Analytical Chem.
ACA : Anal.Chim.Acta
EA : Electrochimica Acta
EC : "Electroanalytical Chemistry"
Ed. A.J.Bard, Marcel Dekker, New York 1969
JACS : J. Amer. Chem. Soc.
JCP : J. chem. Phys.
JCS : J. chem. Soc. (London)
JEC : J.Electroanal. Chem.
JES : J. Electrochem. Soc.
JPC : J. phys. Chem.
PMOC : "Physical Methods of Organic Chemistry"
Ed. A. Weissberger, B. W. Rossiter, Interscience
Publishers, New York 1969, 4.Ausgabe, Teil II

LEBENS LAUF

Angaben zur Person

Name: Christian Heyne
Geburtsort: Marburg/Lahn
Geburtstag: 24. Dezember 1947

Zeitlicher Verlauf des Bildungsweges:

Ostern 1954 - Ostern 1958	Grundschule St.Märgen
Ostern 1958 - Ostern 1966	Privatschule in Freiburg Internat Ettenheim/Baden
Ostern 1966 - Ostern 1968	Kepler-Gymnasium in Freiburg/B.
15.6.68	Abitur am Kepler-Gymnasium in Freiburg/B.
1.10.1968 - 9.12.1975	Studium der Chemie an der Universität Freiburg/B.
26.10.1970	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
1.6.1975 - 9.12.1975	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie der Uni- versität Freiburg/B. unter Leit- ung von Herrn Prof.Dr.H.Zimmermann
9.12.1975	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
1.6.1976	Beginn der Doktorarbeit am In- stitut für Physikalische Chemie unter Leitung von Herrn Prof.Dr. H.Zimmermann
1.5.1975 - 31.7.1976	wissenschaftliche Hilfskraft
1.8.1976 - 31.9.1979	wissenschaftlicher Mitarbeiter aus Mitteln der Deutschen For- schungsgemeinschaft

